N° D'ORDRE : 857

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Jean HANIN

INGÉNIEUR E.N.S.P.M.
LICENCIÉ ÈS-SCIENCES

Première thèse

Contribution à l'étude de l'oxydation nitrique du cyclohexanol. Etude de l'acide nitro 6-hydroxyimino 6-hexanoïque

Deuxième thèse

Méthode thermique différentielle appliquée à l'étude cinétique des réactions

soutenues le 22 AVR 1964 *devant la commission d'examen*

P. LAFFITTE ..... *Président*
H. BRUSSET ..... } *Examinateurs*
P. CADIOT ..... }

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550011_0051

N° D'ORDRE : 857

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Jean HANIN

INGÉNIEUR E.N.S.P.M.
LICENCIÉ ÈS-SCIENCES

Première thèse

Contribution à l'étude de l'oxydation nitrique du cyclohexanol. Etude de l'acide nitro 6-hydroxyimino 6-hexanoïque

Deuxième thèse

Méthode thermique différentielle appliquée à l'étude cinétique des réactions

soutenues le *devant la commission d'examen*

P. LAFFITTE ..... *Président*
H. BRUSSET ..... } *Examinateurs*
P. CADIOT ..... }

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen : M. ZAMANSKY

G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparée
GRASSÉ	T Evolution des êtres organisés
PREVOST	T Chimie organique
WYART	T Minéralo. et Cristallo.
TEISSIER	T Zoologie
MANGENOT	T Biologie végétale (Orsay)
AUGER	T Physique quantique et relativité
MONNIER	T Physiologie générale
PIVETEAU	T Paléontologie
ROCARD	T Physique (ENS)
CARTAN	T Mathématiques (ENS)
LAFFITTE	T Chimie générale
FAVARD	T Géométrie supérieure
COULOMB	T Physique du globe
Mlle COUSIN	T Biologie animale (SPCN)
CHRETIEN	T Chimie minérale
DRACH	T Zoologie
KASTLER	T Physique (ENS)
EPHRUSSI	T Génétique
RIVIERE	T Géologie SPCN et Sédimentologie (Orsay)
GAUTHERET	T Biologie Vég. (PCB)
LUCAS R.	T Recherches physiques
THOMAS A.	T Biologie cellulaire
ARNULF	T Optique appliquée
MORAND	T Physique enseignement
SOLEILLET	T Physique (PCB)
FORTIER	T Mécanique Exp. des fluides
PETIT	T Biologie maritime
QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique
GALLIEN	T Embryologie
EICHHORN	T Botanique
DE CUGNAC	T Biologie Vég. (SPCN)
Mlle CAUCHOIS	T Chimie Physique
THELLIER	T Physique du globe
L'HERITIER	T Biologie générale (Orsay)
GRIVET	T Radioélectricité (Orsay)
PONCIN	T Mécanique générale
DUBREIL	T Arithm. et Théorie des nombres
QUELET	T Chimie organique
CAGNIARD	T Géophysique appliquée
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire
CUVILLIER	T Micropaléontologie
JUNG	T Géologie
TRILLAT	T Microscopie et diffraction électronique
WIEMANN	T Chimie organique et struc.
JACQUINOT	T Spectroscopie et physique céleste (Orsay)
VASSY	T Physique de l'atmosphère
DESTOUCHES	T Théories physiques
AMIEL	T Chimie générale
HOCART	T Minéralo. et Cristallo.
J.P. MATHIEU	T Physique optique
COUTEAUX	T Cytologie
MAY	T Zoologie
CHOQUET	T Théorie des fonctions et topologie
FELDMANN	T Biologie végétale marine
GUINIER	T Physique des solides (Orsay)
JOST	T Physiologie comparée
FORTET	T Calcul des Probabilités et physique mathématique
SCHWARTZ	T Calcul diff. et intégral
CHOUARD	T Physiologie végétale
MALAVARD	T Aviation (Tech. aéronautique)
BRELOT	T Calcul diff. et intégral
NORMANT	T Synthèse organique
BENARD	T Chimie minérale
BUVAT	T Botanique (ENS)
DUGUE	T Statistiques mathématiques
SOULAIRAC	T Psychophysiologie
ULRICH	T Physiologie végétale appliquée
MARECHAL	T Optique théor. et appli.
KIRRMANN	T Théories chimiques
CHADEFAUD	T Botanique
Mlle LE BRETON	T Physiologie de la nutrition
LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie
DEVILLERS	T Anatomie et histologie comparées
EHRESMANN	T Topologie algébrique
FRANCON	T Physique (SPCN)
GLANGEAUD	T Géographie physique et géolo.
GODEMENT	T Mathématiques (MGP)
PISOT	T Tech. Mathém. de la physique
ROCH	T Géologie
SCHATZMANN	T Astrophysique
TERMIER	T Géologie générale
ZAMANSKY	T Mathématiques générales
LENNUIER	T Physique (MGP)
RIZET	T Génétique (Orsay)
ROUTHIER	T Géologie appliquée
Mme TONNELAT	T Physique théorique
DIXMIER	T Mathématiques (MPC)
SOUCHAY	T Chimie générale
AIGRAIN	T Electrotechnique générale
BRUSSET	T Chimie systématique
M. LEVY	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
Mme CHAIX	T Chimie biologique
Mme HUREL-PY	T Biologie végétale (PCB)
PIAUX	T Chimie (MPC)
BRUN	T Mécanique théorique des fluides
LEDERER	T Chimie biologique (Orsay)
Mme DUBREIL	T Mathématiques (Agrég.)
Mme LELONG	T Mathématiques II (ENS)
BELLAIR	T Géologie (SPCN)
COTTE	T Physique électricité
DUBOIS J.E.	T Chimie organique
LAMOTTE	T Zoologie (ENS)
MICHEL A.	T Chimie minérale (Orsay)
OLMER	T Energétique générale
ROUAULT	T Electricité (Orsay)
GAUTHIER	T Mécanique appliquée
BARCHEWITZ	T Chimie Physique
BROSSEL	T Physique atomique
BUSER	T Physiologie comparée
CAMUS	T Physiologie végétale (Orsay)
CASTAING	T Physique II Thermo (Orsay)
CURIEN	T Minéralo. et Cristallo.
MOYSE	T Physiologie végétale (Orsay)
NOIROT	T Evolution des êtres organisés
PANNETIER	T Chimie générale
POSSOMPES	T Zoologie
PULLMANN	T Chimie quantique
TEILLAC	T Physique nucléaire et Radioactivité (Orsay)
TONNELAT	T Biologie physico-chim. (Orsay)
VILLE	T Econométrie
WILLEMART	T Chimie PCB
DODE	T Chimie (Orsay)
FREYMANN	T Recherches physiques
GUINOCHET	T Biologie végétale SPCN (Orsay)
ROLLET	T Chimie minérale
Mlle JOSIEN	T Chimie SPCN
CHEVALLEY	T Géométrie algéb. et théorie des groupes
ARNOULT	T Electronique (Orsay)
CHAPELLE	T Physique I (Orsay)
DELANGE	T Mathématiques I (Orsay)
DENY	T Mathématiques générales (Orsay)
GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides
LUCAS G.	T Géologie
ALLARD	T Chimie physique
BERTHELOT	T Physique des particules fondamentales (Orsay)
BRICARD	T Météorologie et Physique de l'atmosphère
Mme ALBE-FESSARD	T Psycho-physiologie
FRIEDEL	T Physique des solides (Orsay)
M. JULIA	T Etudes des moléculaires complexes
LENDER	T Biologie animale SPCN (Orsay)
MAGAT	T Physico-Chimie des radio-éléments
Mlle QUINTIN	T Electrochimie
MONOD	T Chimie du métabolisme
BENOIT	T Physiologie animale (Orsay)
DE POSSEL	T Analyse numérique
CHARLOT	T Chimie analytique
LEMEE	T Ecologie végétale (Orsay)
GUERIN	T Chimie MPC (Orsay)
CHATELET M.	T Chimie PCB
JEAN	T Physique nucléaire (Orsay)
MATTLER	T Physique SPCN
BERGERARD	T Zoologie (Orsay)
BERTEIN	T Electronique (Orsay)
BOUISSIERES	T Radiochimie
Mme COUTURE	T Thermo. et Méca. physique
ELLENBERGER	T Géologie des grandes régions du globe
FRANC	T Biologie animale PCB
SCHNELL	Botanique tropicale
STOLKOWSKI	T Physiologie végétale
ACHER	T Chimie biologique
BAUDOIN	Biologie animale PCB
BEAUMONT	Biologie animale SPCN
BLAMONT	T Géophysique-ionosphère
BOURREAU	T Botanique
CURIE D.	Physique MGP
DURAND-DELGA	T Géologie
FREON	T Chimie organique (Orsay)
HELLER	T Physiologie végétale
TORTRAT	T Calcul des probabilités
CAILLEUX	T Géologie SPCN
MAGNAN	T Physique SPCN
DAUDEL	T Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la phys. nucl.
Mlle FOURCROY	Biologie végétale SPCN
Mme CHOQUET-BRUHAT	T Mécanique analytique et mécanique céleste
Mlle VEIL	T Physiologie générale
LWOFF	T Microbiologie
SIESTRUNCK	T Mécan. phys. et expéri.
LACOMBE	T Métallurgie des métaux nucléaires (Orsay)
BROCHARD	T Physique PCB (Orsay)
CABANNES	T Mécanique générale
LESIEUR	T Mathématiques I (Orsay)
MAZET	T Mécanique générale (Orsay)
CAIRE	Géographie physique et géologie dynamique
COMOLET	T Mécanique des fluides
CORABOEUF	T Physiologie animale (Orsay)
DELLOUE	Physique de l'exosphère
GORENFLOT	Botanique II (Orsay)
HOUILLON	Biologie animale PCB
JULLIEN J.	Chimie SPCN (Orsay)
MALGRANGE	T Techniques math. de la physique (Orsay)
OLIVIER	Anthropologie
NOZERAN	T Botanique II (Orsay)
BLANC-LAPIERRE	T Physique ENS (Orsay)
CHEVAUGEON	T Botanique (Orsay)
KAHANE	T Mathématiques (Orsay)
SAMUEL	T Mathémat. ENS féminines
KOURGANOFF	T Astronomie (Orsay)
THIRY	T Mécanique céleste
ABELES	Physique SPCN
AMAT	T Physique PCB
AUBOIN	T Géologie
Mme BENOIT-GUEUTAL	T Physique nucléaire et relativité (Orsay)
BOUGIS	Biologie marine (Villefranche/Mer)
BRUHAT	T Mathématiques MPC
BRUNN	T Géologie historique (Orsay)
CHABBAL	T Physique MGP (Orsay)
DEHEUVELS	T Mathématique propédeutique
D'ESPAGNAT	T Physique théorique (Orsay)
FURON	T Géologie SPCN
Mme GANS	T Génétique
GENEVES	Biologie végétale PCB
GUILBERT	Physique (CUS Orléans)
HUPE	T Pétrographie
HOLLANDE	T Biologie générale
LIONS	T Analyse numérique
MAITTE	T Chimie PCB
MEYER	Physique propédeutique
NICOLAS	Géologie appliquée
PANIGEL	Biologie générale
RAVIER	Pétrographie
ROSEAU	T Méca. Théor des fluides
ROUBINE	T Electronique
SILBER	T Chimie PCB
UEBERSFELD	T Electronique
YVON	T Théories physiques
HERVE	T Mathématiques
NERON	T Mathématiques MPC (Orsay)
Mme PECKER-WIMEL	T Astrophysique
BALKANSKY	Physique MPC
LE CORRE	T Electricité
DELCROIX	T Physique théorique (Orsay)
GOURDIN	Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
LEHMANN	T Physique exp. des Hautes Energies (Orsay)
NATAF	T Physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
ECHALIER	Biologie animale PCB
BARRAUD	Physiologie cellulaire
LIORET	Physiologie végétale (Orsay)
DARS	Géologie struc. et Géologie appliquée
CAMEFORT	T Botanique (agrégation)
VICHNIEWSKY	T Mécanique industrielle
BLAQUIERE	Electronique (Orsay)
ARNOUS	T Physique théorique
TATIBOUET	Chimie (CSU Orléans)
MALLIAVIN	T Mathémat. propé. (Orsay)
GAUDEMAR	Chimie propédeutique
PEREZ Y JORBA	Physique Exp. des Hautes Energies (Orsay)
DAVID	T Chimie (Agrégation Orsay)
BROUSSE	T Mécanique théorique
ROSCH	T Astronomie

LE SECRETAIRE GENERAL : R. POULLAIN.

J'exprime à M. le Professeur LAFFITTE, toute ma gratitude pour avoir accepté la responsabilité de ce travail.

J'adresse mes remerciements à M. le Professeur H. BRUSSET qui m'a particulièrement conseillé dans le choix du second sujet et à M. le Professeur P. CADIOT, qui a accepté d'être membre du jury.

Ce travail a été effectué dans les laboratoires de chimie organique, de la division chimie raffinage, dans le cadre de l'Institut Français du Pétrole. Je tiens à remercier spécialement MM. COUSSEMANT, MONTARNAL et BAUMGARTNER qui ont dirigé cette recherche, pour les conseils nombreux qu'ils m'ont donnés et la part active qu'ils ont prise lors de l'élaboration de cette thèse. L'atmosphère de travail et de collaboration désintéressée qu'ils ont su créer m'ont permis d'avoir un souvenir particulièrement agréable de mon passage au laboratoire.

Je remercie également les ingénieurs et techniciens du laboratoire et des différents services d'analyses, ainsi que mes camarades de thèse, dont la collaboration technique, les suggestions et la sympathie m'ont été précieuses.

J'exprime enfin ma reconnaissance à l'Institut Français du Pétrole qui m'a accordé une bourse d'études et qui a mis à ma disposition les moyen matériels nécessaires à la préparation de cette thèse.

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK
LEIDEN

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION 7

1 - RAPPEL ET ANALYSE DES CONNAISSANCES ACTUELLES 9

2 - L'ACIDE MONOADIPONITROLIQUE - PREPARATION, DOSAGE, DETERMINATION DU PK_A 14

2-1. - Préparation et caractérisation 14

2-2. - Dosage et détermination du PK_A 14

2-21. - Alcalinimétrie 14

2-22. - Dosage spectrophotométrique 15

2-3. - Partie expérimentale 19

19

2-31. - Préparation en continu de l'acide monoadiponitrolique 19

2-32. - Purification de l'acide monoadiponitrolique 19

2-33. - Caractérisation 21

2-34. - Alcalinimétrie 21

2-35. - Spectrophotométrie 22

3 - DECOMPOSITION DE L'ACIDE MONOADIPONITROLIQUE 23

3-1.-Etude descriptive 23

3-11. - Décomposition en milieu sulfurique 23

3-12. - Décomposition en milieu chlorhydrique 23

3-13. - Décomposition en milieu nitrique 25

3-14. - Décomposition de l'acide monoadipohydroxamique 25

3-2. - Cinétique de la décomposition de l'acide monoadiponitrolique 25

3-21. - Décomposition de l'acide monoadiponitrolique en milieu sulfurique 25

3-22. - Décomposition de l'acide monoadiponitrolique en milieu nitrique . . 27

3-23. - Décomposition de l'acide monoadiponitrolique en milieu chlorhydrique 29

3-24. - Décomposition de l'acide monoadiponitrolique en milieu sulfurique en présence d'acide azothydrique 31

3-3. - Décomposition de l'acide monoadipohydroxamique en milieu sulfurique . . . 32

3-31. - Décomposition en milieu sulfurique pur 32

3-32. - Décomposition en milieu sulfurique, en présence d'acide nitreux . . 33

3-4. - Discussion des résultats 33

3-5. - Partie expérimentale 38

3-51. - Etude descriptive 38

3-52. - Mise en évidence de l'acide monoadipohydroxamique dans les solutions chlorhydriques concentrées 39

3-53. - Obtention de l'acide monoadipohydroxamique $HOOC-(CH_2)_4-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=NOH$ à partir de son sel de cuivre 40

3-54. - Décomposition de l'acide monoadipohydroxamique 41
3-55. - Décomposition de l'acide monoadiponitrolique 41
3-56. - Dosage de l'acide monoadipohydroxamique 41

4 - TRANSFORMATION DE L'ACIDE MONOADIPONITROLIQUE 45

4-1. - Hydrogénation de l'acide monoadiponitrolique 45
4-2. - Préparation et hydrogénation de l'acide chloro-6 hydroxyimino-6 hexanoïque 46

4-21. - Préparation 46
4-22. - Hydrogénation 47

4-3. - Acide monoadipohydroxamique 48

4-31. - Préparation 48
4-32. - Hydrogénation 48

4-4. - Partie expérimentale 48

4-41. - Préparation et dosage de l'acide amino-6 hydroxyimino-6 hexanoïque ou monoadipamidoxime 48
4-42. - Préparation et dosage de l'acide amino-6 imino-6 hexanoïque ou monoadipomidine 49
4-43. - Préparation de l'acide chloro-6 hydroxyimino-6 hexanoïque ... 51

5 - CONCLUSION 53

5-1. - Résultats 53

5-11. - Décomposition de l'acide monoadiponitrolique 53
5-12. - Transformation de l'acide monoadiponitrolique 54

5-2. - Interprétation des résultats et conclusions pratiques 54

BIBLIOGRAPHIE 59

INTRODUCTION

La réaction d'oxydation nitrique du cyclohexanol en acide adipique est bien connue industriellement puisque c'est encore pratiquement la seule méthode employée pour fabriquer cet acide ; on opère en général à une température comprise entre 55 et 80 °C, avec de l'acide nitrique à 60 % et du vanadate d'ammonium comme catalyseur, à partir du cyclohexanol pur ou du mélange cyclohexanol-cyclohexanone obtenu par oxydation du cyclohexane par l'air.

Cependant, les connaissances théoriques sur cette réaction n'ont pas connu, comme c'est souvent le cas, un développement aussi rapide que les connaissances pratiques ; c'est ainsi que de nombreuses unités industrielles produisent de l'acide adipique à partir du cyclohexanol, avec un rendement de 90 %, sans que l'on connaisse bien exactement le schéma réactionnel de cette oxydation, car les conditions opératoires permettant d'obtenir ce rendement ont été trouvées empiriquement. Néanmoins, certains auteurs comme Lyndsay (1), Godt et Quinn (2), Van Asselt et Van Krevellen (3), Lubjanickii (4), ont essayé de déterminer un schéma réactionnel; ils sont tous d'accord pour admettre que la réaction principale passe par un certain nombre d'intermédiaires dont l'acide nitro-6 hydroxyimino-6 hexanoïque ou acide monoadiponitrolique . C'est d'ailleurs le seul intermédiaire réellement isolé au cours de la réaction et il est généralement considéré comme étant le dernier avant l'acide adipique.

Dans le cadre des recherches effectuées à l'I.F.P., nous nous sommes intéressés à l'acide monoadiponitrolique ; en effet, l'étude de la décomposition de ce corps en milieu acide fort donnant l'acide adipique et le protoxyde d'azote (et particulièrement dans les conditions d'oxydation industrielle en milieu nitrique) nous permettra de mieux connaître la dernière étape du schéma réactionnel de l'oxydation nitrique du cyclohexanol. C'est ainsi qu'après avoir étudié la préparation , caractérisé et trouvé des méthodes de dosage de l'acide monoadiponitrolique , on a montré dans le présent travail que sa décomposition en milieu acide passait par la formation de l'acide hydroxy-6 hydroxyimino-6 hexanoïque ou acide monoadipohydroxamique, qui est certainement le composé "X" que Van Asselt et Van Krevellen avaient admis lors de leurs études de l'oxydation nitrique du cyclohexanol entre l'acide monoadiponitrolique et l'acide adipique.

D'autre part, la connaissance de cette étape permet de préciser certains points particuliers du schéma réactionnel général de l'oxydation nitrique : cette meilleure connaissance de la réaction permet d'entrevoir certaines améliorations possibles des conditions opératoires industrielles.

Le principal débouché industriel de l'acide adipique est la fabrication du nylon 6-6 par polycondensation avec l'hexaméthylène diamine. Or on constate d'après sa formule que l'acide monoadiponitrolique est un composé bifonctionnel ;: il pourrait donc, ou l'un de ces dérivés gardant ce caractère bifonctionnel, participer aux grandes réactions chimiques de polycondensation, c'est pourquoi nous avons cherché une utilisation à ce corps en l'hydrogénant ou en le transformant en un composé pouvant conduire à des matières premières utilisables par l'industrie.

Les principaux résultats sommairement évoqués ci-dessus préfigurent dans l'ordre le plan suivi dans l'exposé des faits expérimentaux et leur interprétation : préparation, caractérisation et dosage de l'acide monoadiponitrolique, décomposition en milieu acide, transformation de l'acide monoadiponitrolique, c'est-à-dire étude des dérivés de l'acide monoadiponitrolique ou de ses réactions en vue de fournir des intermédiaires de synthèse utilisables par l'industrie.

Néanmoins, avant d'exposer les résultats expérimentaux et leur interprétation il a paru utile de résumer les principaux articles parus dans la littérature sur cette question et de les analyser de manière critique au regard des connaissances acquises par notre laboratoire afin d'établir dès maintenant le schéma réactionnel le plus vraisemblable pour l'oxydation nitrique du cyclohexanol, ce qui permettra par la suite de mieux situer le présent travail dans son contexte et de mettre en valeur les points nouveaux acquis au cours de celui-ci.

I. - RAPPEL ET ANALYSE DES CONNAISSANCES ACTUELLES

Lorsqu'on effectue de manière habituelle (4) l'oxydation nitrique du cyclohexanol en l'introduisant goutte à goutte dans une quantité trois ou quatre fois supérieure en poids d'acide nitrique à 60 %, à une température de 60 °C, sans catalyseur, et en maintenant pendant une demi-heure l'agitation et la température après l'injection du cyclohexanol, on obtient l'acide adipique avec un rendement de 78 % à 82 %. D'autre part, la réaction produit des diacides inférieurs tels que les acides glutarique, succinique et oxalique et un dégagement important de gaz : protoxyde d'azote N_2O, oxyde nitrique NO, bioxyde d'azote NO_2, gaz carbonique CO_2 et probablement l'azote.

Il a été proposé de nombreux catalyseurs pour améliorer le rendement en acide adipique. C'est ainsi que, tour à tour, les composés solubles du mercure, du molybdène et du vanadium (5), et ceux du nickel, du chrome et du cuivre (6) furent retenus ; il est certain que le vanadate d'ammonium ou un mélange de ce dernier avec du nitrate de cuivre employé respectivement à 0,25 % et 0,1 % en poids par rapport au mélange réactionnel augmente le rendement en acide adipique jusque vers 90 - 92 % en opérant dans une zone de température comprise entre 55 et 85 °C.

Lyndsay (1), en étudiant cette réaction en vue d'une application directe à l'industrie, a tiré un certain nombre de renseignements importants :

1. - Les acides glutarique, succinique et oxalique sont les principaux sous-produits (le dernier se décomposant en gaz carbonique). Le cyclohexyl nitrite apparaît, dans certaines conditions (en milieu nitrique de faible concentration).

2. - L'acide adipique étant stable en milieu nitrique dans les conditions de la réaction, il faut admettre que les sous-produits sont formés au cours de réactions parallèles et non à partir de l'acide adipique suivant un mécanisme consécutif.

3. - Les gaz formés sont un mélange de gaz carbonique , d'azote, d'oxydes d'azote NO et NO_2 transformables en acide nitrique et de protoxyde d'azote non transformable en acide nitrique. Si on analyse les oxydes d'azote, on constate que, pour une molécule d'acide adipique formée, on produit pratiquement une molécule de protoxyde d'azote.

Les résultats relatifs à cette réaction (1) sont consignés dans le tableau ci- contre.

4. - Le cuivre a un effet d'initiation marqué sur la réaction, apparemment par production d'acide nitreux NO_2H en solution.

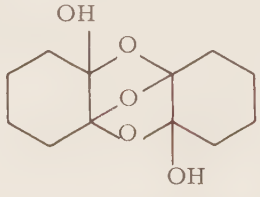
5. - A cause de la rapidité du processus, l'isolement d'intermédiaires dans la chaîne de réaction est très difficile, la présence d'isonitroso-2 cyclohexanone-1 ou de cyclohexanedione-1-2, ou des deux, dans le milieu réactionnel est suggérée par le test très sensible du nickel vis-à-vis des glyoximes.

Ces remarques étant faites, Lyndsay donne l'interprétation suivante des résultats : la quantité importante d'acide nitrique nécessaire et la production de protoxyde d'azote peuvent être expliquées par la formation de composés intermédiaires azotés. Il semble probable que

Produits initiaux	Quantité en mole	Composition des gaz				
		Oxydes transformables en NO_3H		Oxydes non transformables en NO_3H		Acide adipique formé
		$NO + NO_2$	Valeur en NO_3H	N_2O	Valeur en NO_3H	
Cyclohexanol	1	0,32	0,32	0,92	1,84	0,92
Cyclohexanone	1	0,46	0,46	0,69	1,38	0,95
50 - 50 ol - one	1	0,36	0,36	0,90	1,80	0,93

le cyclohexanol est d'abord oxydé par l'acide nitrique, avec production d'acide nitreux qui peut former le cyclohexyle nitrite avec une seconde molécule de cyclohexanol. Il a été suggéré plus tard, que la cyclohexanone formée peut réagir avec l'anhydride nitreux naissant, provenant de la réduction antérieure de l'acide nitrique par le cyclohexanol ou de l'hydrolyse du nitrite de cyclohexyl pour donner l'isonitroso-2 cyclohexanone-1 qui, en présence d'acide nitrique forme la nitro-2 nitroso-2 cyclohexanone-1. Cette dernière molécule s'hydrolyse en acide monoadiponitrolique qui se décompose ensuite en acide adipique et protoxyde d'azote N_2O en quantité conforme à la théorie (voir tableau précédent). L'acide glutarique peut, de manière semblable, être formé par une seconde oximation de l'isonitroso-2 cyclohexanone-1 avant hydrolyse et ouverture du cycle.

Travaillant indépendamment de Lyndsay, puisqu'ils ne le citent pas, Godt et Quinn (2), en opérant à 20 °C avec l'acide nitrique à 67 %, ont réussi à isoler l'acide nitro-6 hydroxy-imino 6 hexanoïque ou acide monoadiponitrolique, qui, oxydé à 60 °C avec de l'acide nitrique à 45 %, donne l'acide adipique avec un rendement de 93 %. De même, en opérant à 15 °C avec de l'acide nitrique à 50 %, ils ont isolé en présence d'acide monoadiponitrolique, l'hémihydrate de la cyclohexadione 1-2 à laquelle ces auteurs donnent la structure suivante :



Ce composé oxydé dans les mêmes conditions que ci-dessus fournit essentiellement les acides succinique et glutarique et un peu d'acide adipique.

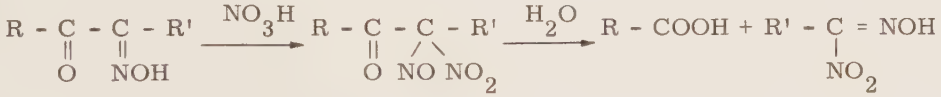
Van Asselt et Van Krevellen (3) reprenant l'ensemble des travaux de Lyndsay et de Godt et Quinn, ont montré que la cyclohexanone ne réagissait que si l'acide nitrique contenait de l'acide nitreux. Ils ont, d'autre part, trouvé un intermédiaire "X" qu'ils n'ont pu identifier entre l'acide monoadiponitrolique et l'acide adipique.

Lubyanickii (7) a récemment montré, par analyse infrarouge que le mélange réactionnel d'oxydation nitrique du cyclohexanol contenait de la cyclohexanone, et que la température

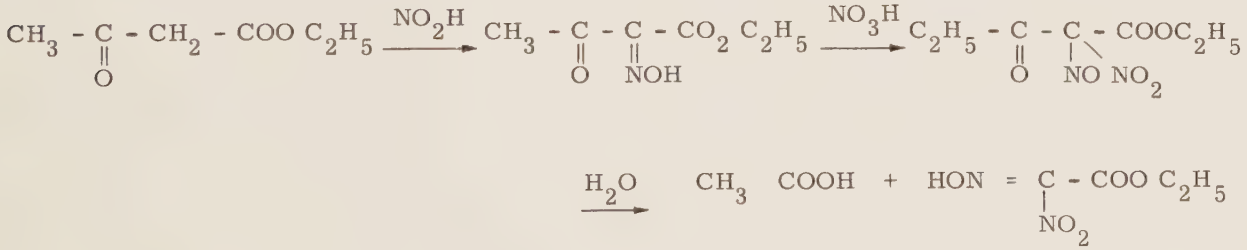
optimale pour que la réaction sans catalyseur passe entièrement par le stade monoadiponitrolique, était de 30 °C, et qu'une augmentation de température augmentait la quantité de sous-produits.

Nous pouvons résumer cet ensemble de faits et d'hypothèses suivant la planche n° 1 : au cours de l'oxydation nitrique du cyclohexanol (I), celui-ci est d'abord oxydé en cyclohexanone (II) qui réagit avec l'acide nitreux produit antérieurement pour donner l'isonitroso-2 cyclohexanone-1 (III) ; cette dernière, par action de l'acide nitrique, forme la nitroso 2 - nitro-2-cyclohexanone-1 (IV) qui s'hydrolyse en acide monoadiponitrolique (V) lequel se décompose par l'intermédiaire d'un composé "X" (VI) en acide adipique (VII). Cette suite de réactions est la voie principale menant à l'acide adipique, mais il apparaît, à partir de l'isonitroso-2 cyclohexone-1 des réactions secondaires qui, par l'intermédiaire de la diisonitroso 2-6 cyclohexanone 1 (VIII) conduisent à l'acide glutarique (IX) par le même processus de nitration et d'hydrolyse vu ci-dessus. Godt et Quinn (2) ont montré l'existence d'une autre réaction secondaire, à partir de la cyclohexanedione 1-2 (X) qui fournit surtout des acides inférieurs à côté de l'acide adipique ; la cyclohexanedione 1-2 est formée par oxydation directe de (II), ou ce qui paraît plus vraisemblable, par hydrolyse de (III) en présence d'acide nitreux. D'autre part, Godt et Quinn admettent que l'acide monoadiponitrolique peut en se décomposant donner l'acide glutarique, hypothèse rejetée par Van Asselt et Van Krevellen. On peut également penser qu'à partir de la cyclohexanedione 1-2, il est possible de fabriquer des acides inférieurs par l'intermédiaire de la diisonitroso 3-6 cyclohexanedione 1-2 (XIII).

Si on examine le schéma réactionnel principal menant à l'acide adipique, on remarque que sur les cinq composés intermédiaires admis, seuls les composés (II) et (V) ont été réellement identifiés. Néanmoins, nous avons de bonnes raisons de penser que la suite de réactions conduisant de (II) à (V) est valable ; en effet, une suite de réactions semblables est admise lors de la préparation des acides nitroliques à partir des α -oximino cétones (8).



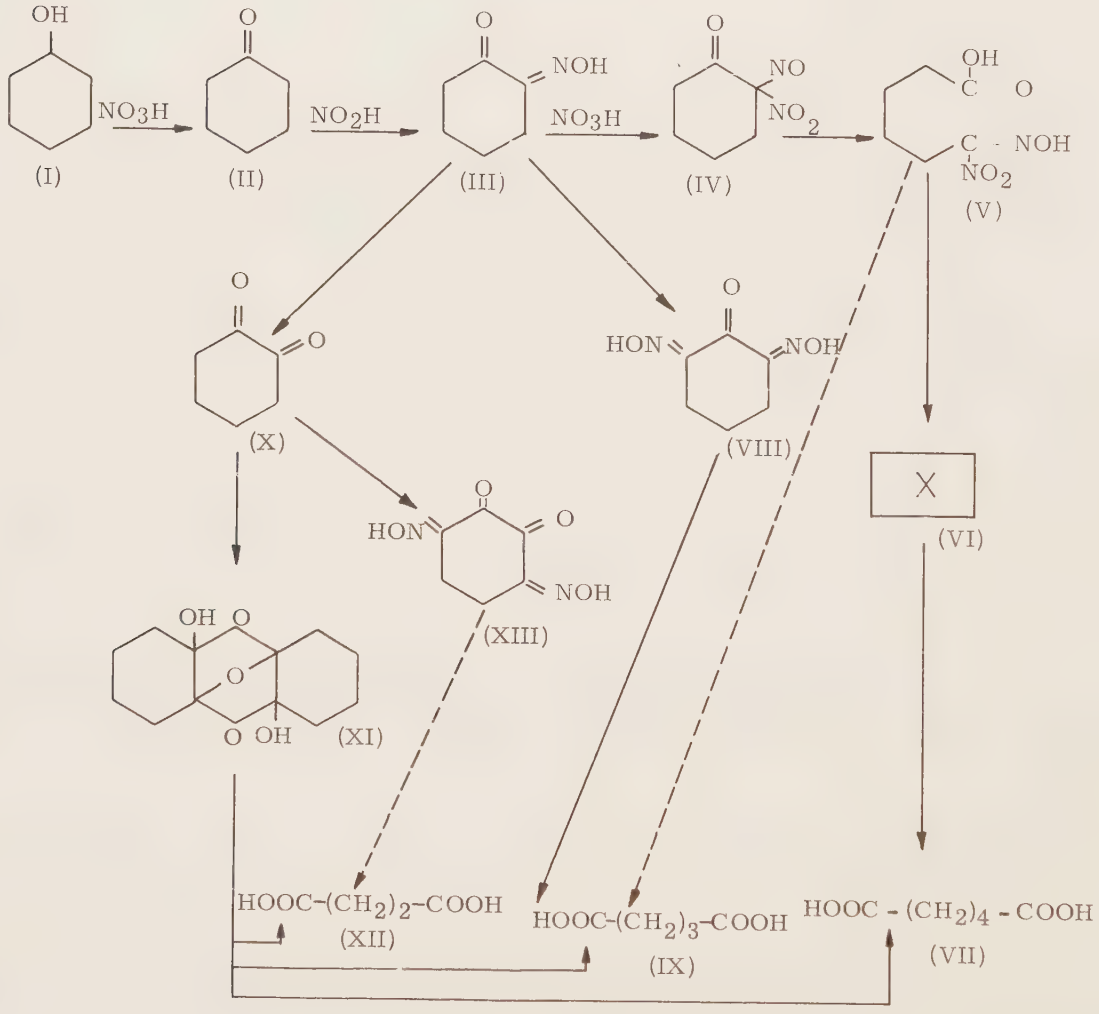
De même Jovitschitch (9) (10) (11) (12) a admis un schéma réactionnel tout à fait semblable lors de la préparation du 2-nitro 2 nitroso acétate d'éthyle par action du mélange des acides nitreux et nitrique ,ou mieux, en faisant d'abord réagir l'acide nitreux et en isolant le produit intermédiaire.



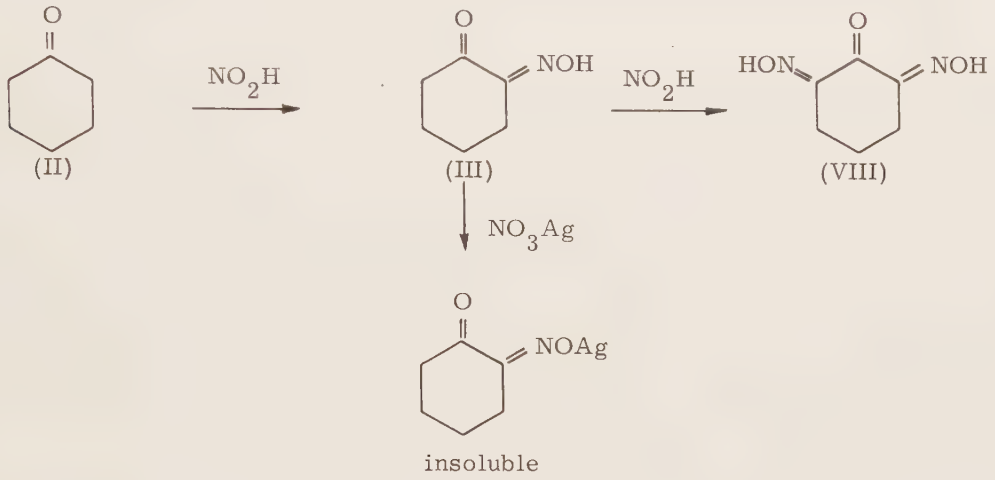
Il apparaît, d'après ce qui précède, que la plaque tournante du schéma de l'oxydation nitrique du cyclohexanol est le composé (III). En étudiant son oxydation nitrique dans les mêmes

PLANCHE N°1

Schéma réactionnel admis pour l'oxydation nitrique du cyclohexanol



conditions que celles du cyclohexanol et la décomposition de l'acide monoadiponitrolique, il nous était paru possible de bien rendre compte de l'oxydation nitrique du cyclohexanol. Le composé (III) n'étant pas isolable dans la solution nitrique d'oxydation du cyclohexanol, nous avons cherché à le synthétiser, mais, malgré de nombreux essais, nous n'avons pu y arriver. La méthode d'Allison, Fierz et David (13) qui consiste à faire réagir le nitrite d'éthyle à 2 °C sur la cyclohexanone en solution dans l'éther en présence de sodium, ne fournit pas de meilleurs résultats que la méthode de Triebs (14) consistant à faire réagir la cyclohexanone à 10 °C sur le nitrite d'éthyle en présence d'alcoolate de sodium : on obtient toujours un produit goudronneux qui ne contient que 1,5 % d'azote. En opérant selon une autre méthode décrite également par Triebs (15), on obtient la dioxime 2-6 cyclohexanone-1 en faisant réagir la cyclohexanone et le nitrite de soude dissous dans l'alcool et en ajoutant la quantité suffisante d'acide acétique pour libérer l'acide nitreux. Nous avons essayé de capter le composé (III) qui doit se former au cours de la réaction précédente par son sel d'argent insoluble.



Dans ce cas nous avons obtenu la cyclohexanedione 1-2 et l'hypoazotate d'argent qui doit provenir de la réaction entre l'acide nitreux et l'hydroxylamine libérée par l'hydrolyse des composés (III) et (VIII).

En définitive, les différentes méthodes de synthèse envisagées pour synthétiser la molécule (III) qui ont donné des résultats positifs, ont toujours fourni la molécule (VIII). Ce résultat est très important, car il montre que les groupes CH_2 situés de part et d'autre du groupe cétone de la cyclohexanone réagissent vis-à-vis de l'acide nitreux avec des vitesses identiques. Cette remarque nous permettra, après avoir étudié la décomposition de l'acide monoadiponitrique, de tirer quelques conclusions sur l'ensemble du schéma réactionnel de cette oxydation nitrique.

2. - L'ACIDE MONOADIPONITROLIQUE
PREPARATION - DOSAGE - DETERMINATION DU PK_A

Avant d'aborder l'étude cinétique de la décomposition de cet acide, il a été nécessaire de bien connaître sa préparation, ainsi que les moyens de le doser et de le caractériser faisant l'objet de ce chapitre.

2-1. - PREPARATION ET CARACTERISATION

Godt et Quinn préparent l'acide monoadiponitrolique en ajoutant goutte à goutte, à 20 °C, le cyclohexanol dans un excès d'acide nitrique à 67 % ; en répétant cette expérience, nous avons obtenu les résultats cités par ces auteurs. Cependant, cette méthode de fabrication, quoique donnant des résultats satisfaisants (rendement molaire de 50 à 60 %), présente un certain nombre d'inconvénients : il est assez difficile de maintenir la température autour de 20 °C, et de ce fait, il est fréquent d'avoir une concentration trop forte en cyclohexanol ; la vitesse de réaction devient alors trop grande et, ne pouvant évacuer les calories produites, la réaction s'emballe, produisant de l'acide adipique, comme lors d'une oxydation classique du cyclohexanol. Afin de remédier à cet inconvénient, nous avons opéré en continu ce qui nous permet d'avoir des concentrations stationnaires fixes en acide nitrolique, cyclohexanol et acide nitrique, d'où une vitesse de réaction constante et par conséquent un dégagement de calories constant et facile à évacuer ; nous bloquons d'autre part la réaction ultérieure conduisant à l'acide adipique par un refroidissement du mélange réactionnel, à la sortie du réacteur. Le rendement par cette méthode passe à 65 - 75 % molaire.

Cet acide nitrolique est un produit jaune cristallisé, stable à froid, mais il tend à se décomposer en acide adipique, à chaud (vers 70 °C). Il présente d'après Godt et Quinn, un point de fusion de 77 - 78 °C, avec décomposition ; nous avons constaté que pour cet acide, il était nécessaire de parler de deux points de fusion ; un point de fusion instantané sur le banc de 116 - 118 °C avec décomposition, et un point de fusion 77 - 79 °C avec un chauffage lent sur le microscope Kofher par exemple. Pour remédier à cet inconvénient, nous avons préparé un dérivé caractéristique des acides nitroliques (16) (17) (18) avec le chlorure de benzoyle qui fond à 139 - 141 °C au microscope Kofher.

2-2. - DOSAGE ET DETERMINATION DE PK_A

2-21. - Alcalinimétrie

On peut doser l'acide monoadiponitrolique en utilisant ses propriétés de diacides : une acidité carboxylique et une acidité nitrolique. Dans ce dosage les indicateurs colorés sont inutilisables, car les sels de potassium des acides nitroliques sont colorés en brun rouge, c'est pourquoi nous avons utilisé un pHmètre. Sur les courbes n° 1 nous constatons que la courbe de neutralisation de l'acide monoadiponitrolique est celle de neutralisation d'un diacide faible et que pour des concentrations en acide monoadiponitrolique connues par pesées, il

faut des quantités de soude proportionnelles à ces concentrations pour neutraliser les solutions correspondantes, ces quantités étant d'ailleurs conformes à la théorie.

Du fait de sa préparation, cet acide nitrolique est souvent impur, la principale impureté étant de l'acide adipique. Nous avons donc un excellent moyen, par alcalinimétrie d'évaluer le degré de pureté de cet acide par les différences des quantités de soude, nécessaires pour neutraliser chaque acidité : les deux acidités de l'acide adipique ayant leur virage dans la même zone pH, que la fonction carboxylique de l'acide monoadiponitrolique, on ne trouve toujours que deux points d'inflexion sur les courbes de neutralisation, le premier ayant lieu pour la somme des acidités carboxyliques de l'acide monoadiponitrolique et de l'acide adipique (voir courbes n° 2). On peut donc dire que l'on a un acide monoadiponitrolique pur lorsque les quantités de soude nécessaires pour neutraliser ces deux acidités sont égales.

Les courbes n° 1 servent également à déterminer le PK_A de la fonction nitrolique. La constante de dissociation d'un acide AH se dissociant suivant :

$$AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$$

est définie par :

$$K_A = \frac{(A^-)\ (H_3O^+)}{AH} = \frac{(A^-)\ (H^+)}{AH}$$

soit :

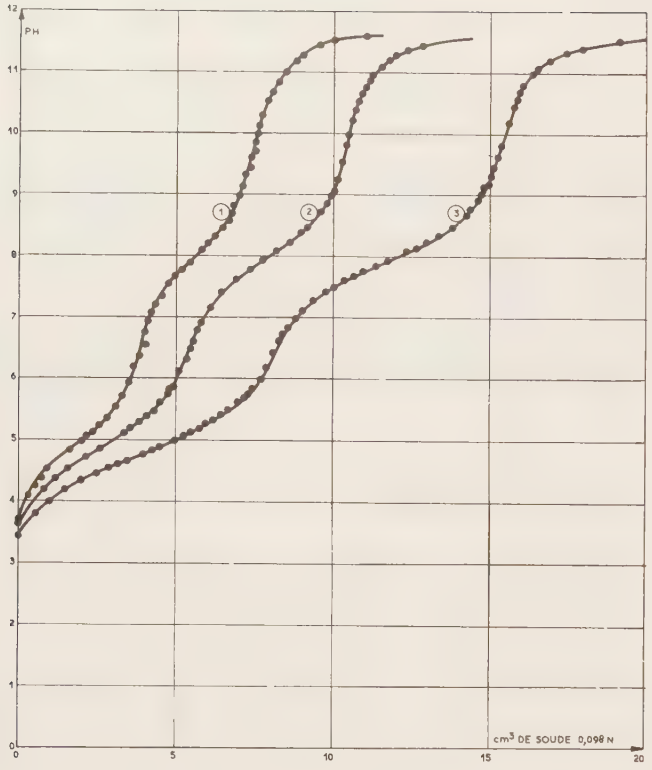
$$PK_A = PH + \log \frac{(AH)}{(A^-)} \qquad (1)$$

Il suffit donc, pour atteindre le PK_A de connaître le pH de la solution et le rapport $\frac{(AH)}{(A^-)}$ dans cette solution. Or, on sait que l'acide monoadiponitrolique est un acide faible ; on peut donc admettre que la soude versée avant le point d'inflexion a pour effet de former le sel ANa entièrement dissocié en ion A^- et Na^+. Si x est le nombre de centimètres cubes de soude versés pour atteindre la neutralisation à $\frac{x}{2}$ cm^3, nous avons donc la moitié de l'acide dissocié et $\frac{(AH)}{(A^-)} = 1$, soit d'après (1) $pH = PK_A$.

Nous avons ainsi trouvé un PK_A pour la fonction nitrolique de 7,90 en extrapolant pour la concentration nulle les courbes n° 3 qui représentent la variation du PK_A en fonction de la concentration initiale en acide monoadiponitrolique ; c'est en effet pour une concentration tendant vers zéro que l'on peut négliger les activités et que l'équation (1) est vraie en toute rigueur.

2-22. - Dosage spectrophotométrique

Nous avons également dosé l'acide monoadiponitrolique par spectrophotométrie. Il fut constaté que les sels des acides nitroliques étaient colorés en brun rouge ; nous pouvons donc admettre que c'est l'ion nitrolique qui est coloré.

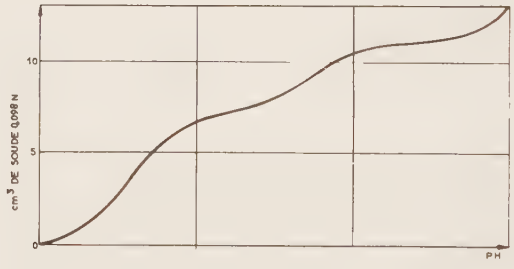


COURBE 1

DOSAGE DE $HOOC(CH_2)_4-\underset{\underset{NO_2}{|}}{C}=NOH$

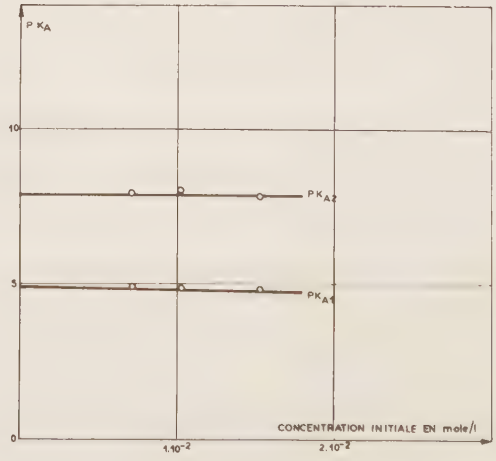
① $Ci = 0{,}00705$ mole/l
② $Ci = 0{,}01035$ mole/l
③ $Ci = 0{,}0153$ mole/l

LES DOSAGES SONT EFFECTUES SUR 50 cm^3 DE SOLUTION



COURBE 2

74,5 mg ACIDE MONOADIPONITROLIQUE
24 mg ACIDE ADIPIQUE



COURBE 3

DETERMINATION DU PK_A DE

$HOOC-(CH_2)_4-\underset{\underset{NO_2}{|}}{C}=NOH$

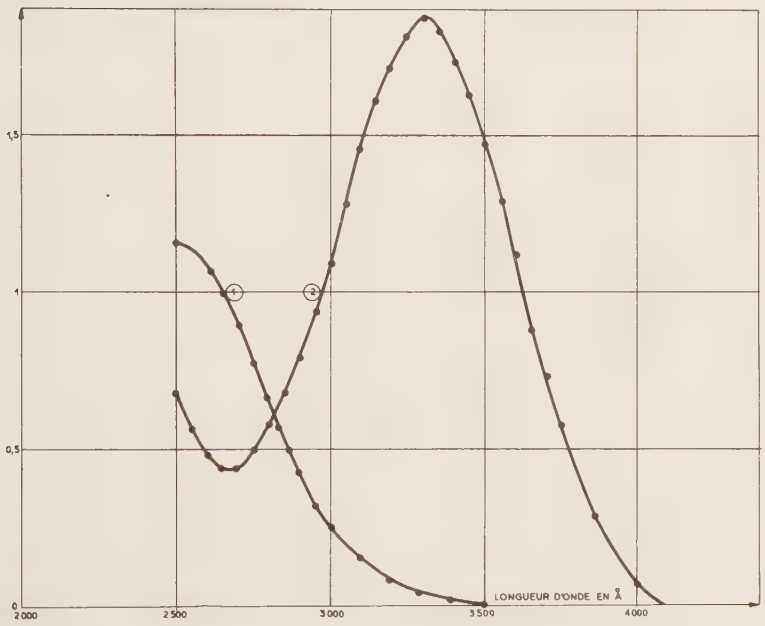
SOUDE 0,098 N
T = 20°C

$$R - \underset{\underset{NO_2}{|}}{C} = NOH \rightleftharpoons R - \underset{\underset{NO_2}{|}}{C} = NO^- + H^+$$

De ce fait, pour pouvoir doser l'acide monoadiponitrolique, il faudra se placer dans des conditions telles qu'il soit entièrement dissocié, c'es-à-dire à un pH supérieur au point d'équivalence des courbes vues plus haut ; pour cela, nous mettons l'acide monoadiponitrolique en solution dans des tampons pH, de valeurs déterminées ci-dessus ; nous avons constaté que de telles solutions (courbe n° 4) avaient un maximum d'absorption à 3 300 Å et qu'à cette valeur de la longueur d'onde, elles vérifiaient la loi de Beer (courbe n° 5).

$$\log \frac{Io}{I} = \varepsilon \, cl$$

avec ε mol = 6 460



COURBE 4

SPECTRE U-V DE $HOOC(CH_2)_4 - \underset{\underset{NO_2}{|}}{C} = NOH$

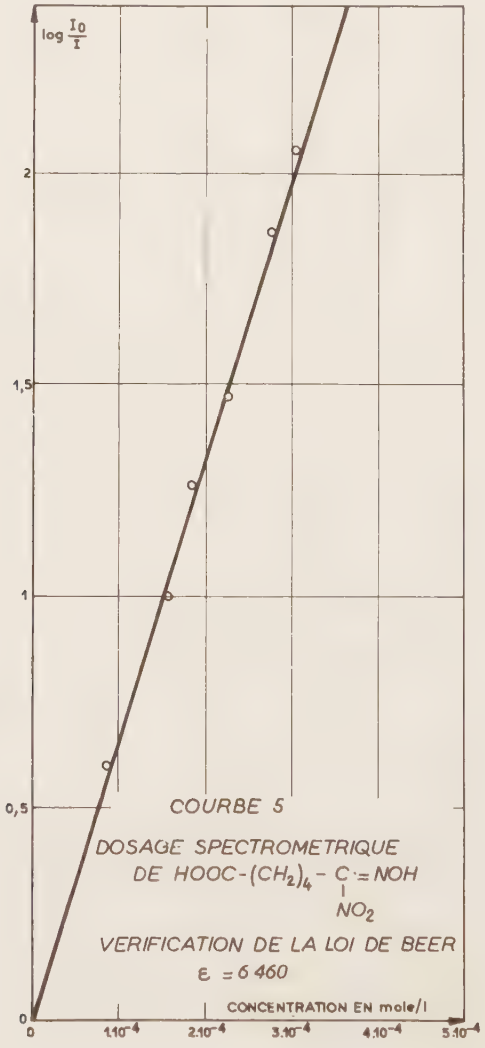
① EN SOLUTION DANS L'EAU

② EN SOLUTION : Cl Na, Na OH GLYCOCOLLE, PH = 11,5 - 12

On remarquera que nous avons là une excellente méthode de dosage de l'acide monoadiponitrolique en solution à des pH tels qu'il soit entièrement dissocié. Nous pouvons également, par cette méthode, calculer le PK_A de l'acide monoadiponitrolique. En effet :

$$PK_A = pH + \log \frac{(AH)}{A^-}$$

si l'hypothèse faite plus haut (l'ion nitrolique est coloré) est vraie : selon le pH de la solution, cet acide nitrolique étant plus ou moins dissocié, le rapport $\frac{(AH)}{(A^-)}$ doit varier ; comme spectrophotométriquement, nous mesurons par hypothèse la concentration (A^-) et que l'on connaît la concentration en acide nitrolique $(A^- + AH)$ par pesée, nous pouvons calculer $\frac{(AH)}{(A^-)}$ et par mesure du pH de la solution nous pouvons atteindre le PK_A par la formule (1). Cette mesure est importante à deux points de vue : elle permet de vérifier le PK_A trouvé par alcalinimétrie et de vérifier l'hypothèse faite plus haut et relative à la coloration de l'ion . Nous avons trouvé ainsi un PK_A pour la fonction nitrolique de l'acide monoadiponitrolique de 7,8, valeur concordante avec le 7,9 trouvé par alcalinimétrie. Cette méthode de dosage est donc bien spécifique : On dose l'ion nitrolique de l'acide monoadiponitrolique.



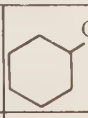
2-3. - PARTIE EXPERIMENTALE

2-31. - Préparation en continu de l'acide monoadiponitrolique

Dans un réacteur de 500 cm^3 avec un système de trop plein (voir planche n° 2), on introduit l'acide nitrique de densité égale à 1,4 et le cyclohexanol, selon des débits constants, à l'aide de deux pompes "LAPP L S 10". La réaction est réfrigérée de manière continue par une circulation d'acétone froide dans une double enveloppe (la température de cette dernière étant maintenue constante par système régulé actionnant une électro-vanne) ; d'autre part, la température de réaction est enregistrée et, dès qu'elle dépasse la valeur fixée, un autre système de réfrigération est mis en marche (doigt réfrigérant) qui ramène la température à la valeur voulue.

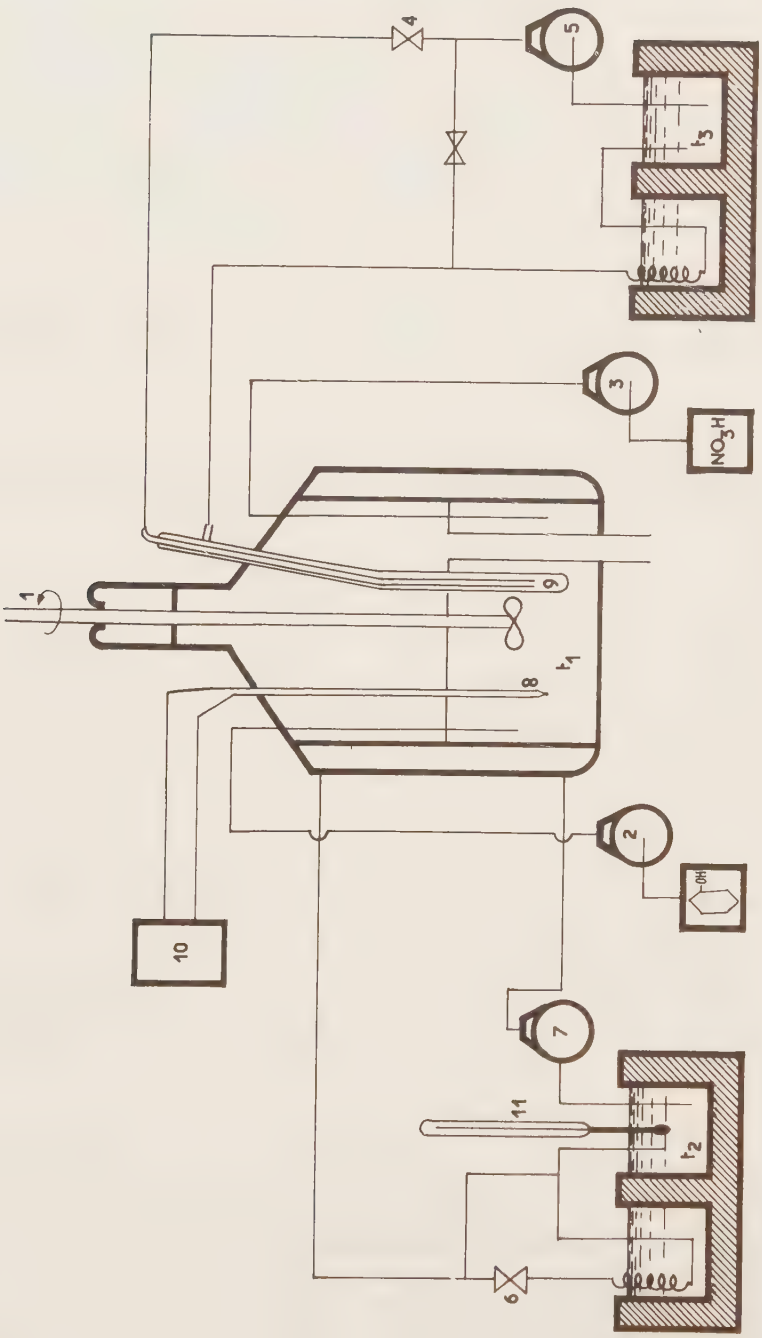
Voici, résumé dans le tableau ci-dessous, un bilan de l'une de ces opérations portant sur une heure de marche, une fois le régime stationnaire du réacteur établi. Les dosages sont effectués suivant les méthodes décrites dans ce chapitre (alcalinimétrie et spectrophotométrie).

Les produits sortant du réacteur sont refroidis vers - 10 °C et on filtre les cristaux ainsi obtenus. Ces derniers contiennent 70 % d'acide monoadiponitrolique. Les eaux-mères, après filtration, contiennent 0,15 mole/litre d'acide monoadiponitrolique.

Entrée				Sortie			
		NO_3H	Total	Acide monoadipo-nitrolique	Diacides organiques	NO_3H	Total
Volume en cm^3	234	1310	1544				
Densité	0,937	1,415					
Concentration en mole/litre	1,420	13,4		1,15	0,28	10,2	
Poids en grammes	2,19	1854	2063	3,36			
Nombre de moles	2,19	20,7	22,89	1,77	0,44	15,8	17,91

2-32. - Purification de l'acide monoadiponitrolique

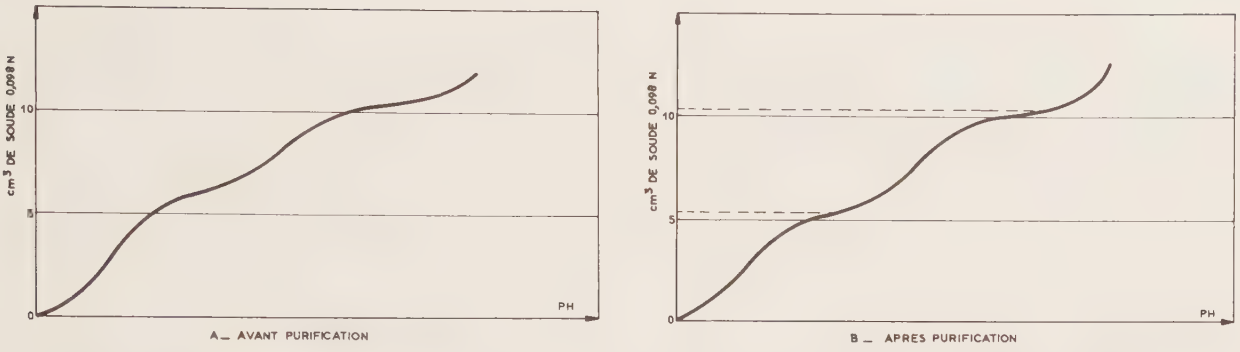
On dissout l'acide monoadiponitrolique brut précédemment obtenu dans l'éther. Ceci opère une première purification, car l'acide adipique qui est la principale impureté est pratiquement insoluble dans l'éther ; on lave ensuite l'éther à l'eau jusqu'à ce que cette dernière ait un pH de trois, afin d'éliminer l'acide nitrique qui est légèrement soluble dans l'éther ; on sèche sur sulfate de sodium et on évapore une partie de l'éther sous vide. On recristallise ainsi un acide monoadiponitrolique pratiquement pur. Il est parfois nécessaire d'effectuer cette opération plusieurs fois, afin d'obtenir un acide monoadiponitrolique pur. Voici, par exemple, reproduite sur les courbes n° 6, la neutralisation de l'acide monoadiponitrolique



1- AGITATEUR
2- POMPE D'INTRODUCTION DU CYCLOHEXANOL
3- POMPE D'INTRODUCTION D'ACIDE NITRIQUE
4- ELECTROVANNE
5- POMPE DE CIRCULATION
11- THERMOMETRE VERTEX ACTIONNANT LA VANNE 6

6- ELECTROVANNE
7- POMPE DE CIRCULATION
8- THERMOCOUPLE
9- DOIGT REFRIGERANT
10- ENREGISTREMENT DE TEMPERATURE ET COMMANDE DE VANNE 4

PLANCHE N°2



ACIDE MONOADIPONITROLIQUE IMPUR
PRISE DE 97 mg D'ACIDE MONOADIPONITROLIQUE

ACIDE MONOADIPONITROLIQUE PURIFIE
PRISE 94mg D'ACIDE MONOADIPONITROLIQUE

COURBES 6

avant et après purification. Sur la courbe (a), avant purification, nous trouvons que l'acide monoadiponitrolique est pur à 80 %, valeur confirmée par un dosage d'azote effectué sur un appareil "Coleman", et qui donne un pourcentage d'azote de 12,86 %. Sur la courbe (b), après purification, l'acide monoadiponitrolique est pur à 98,5 %, dosage d'azote 14,49 %.

2-33. - Caractérisation

On dissout l'acide monoadiponitrolique dans une quantité équivalente de soude et on ajoute goutte à goutte le chlorure de benzoyle en léger excès, tout en maintenant un pH alcalin pendant cette opération ; en acidifiant la solution, il précipite des cristaux qui sont un mélange d'acide benzoïque et du dérivé : $HOOC - (CH_2)_4 - \underset{\underset{NO_2}{|}}{C} = NO - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - C_6H_5$; on isole ce dernier par plusieurs recristallisations dans l'alcool éthylique ; on trouve ainsi que ce corps fond à 139 - 141 °C ; son analyse élémentaire correspond au corps cité plus haut :

	C	H	O	N
% théorique	53,06	4,80	32,62	9,52
% expérimental ...	53,37	4,9	32,41	9,40

2-34. - Alcalinimétrie

Pour doser l'acide monoadiponitrolique par la soude 0,098 N on a utilisé le pHmètre "Tacussel" qui permet d'obtenir deux sortes de courbes : les unes faites point par point, les autres en injectant à une vitesse constante et connue avec précision la soude à l'aide d'une seringue "Perfusor Braün" et en enregistrant sur un enregistreur "Sefram" la tension proportionnelle au pH délivré par le pHmètre ; sur ces courbes enregistrées, nous n'avons pas étalonné l'échelle des pH car seul le point d'inflexion nous importait dans ces essais.

2-35. - Spectrophotométrie

Toutes les manipulations ont été effectuées sur un spectrophotomètre "Unicam SP 500" à une température voisine de 20 °C. Pour placer l'acide monoadiponitrolique à des pH tels qu'il soit entièrement dissocié, nous avons utilisé des tampons : soude, glycocolle, chlorure de sodium, tels que le pH soit compris entre 11,5 et 12.

Voici, consignés dans le tableau ci-dessous, les résultats relatifs à la détermination du PK_A de la fonction nitrolique de l'acide monoadiponitrolique que nous avons obtenus.

C totale $Ct = C_{AH} + C_{A^-}$	$\log \frac{Io}{I}$	C_{A^-}	$C_{AH} = C_t - C_{A^-}$	$\log \frac{(AH)}{(A^-)}$	pH	PK_A
$2,77.\ 10^{-4}$	0,48	$0,725.\ 10^{-4}$	$2045.\ 10^{-4}$	+ 0,45	7,25	7,705
$2,81.\ 10^{-4}$	1,67	$2,5.\ 10^{-4}$	$0,31.\ 10^{-4}$	- 0,905	8,74	7,835
$2,81.\ 10^{-4}$	0,45	$0,68.\ 10^{-4}$	$2,13.\ 10^{-4}$	+ 0,505	7,3	7,805
$2,81.\ 10^{-4}$	1,54	$2,3.\ 10^{-4}$	$0,51.\ 10^{-4}$	- 0,655	8,45	7,795

La concentration totale de Ct est connue par pesée et la concentration C_{A^-} est mesurée au spectrophotomètre à 3 300 Å.

3.- DECOMPOSITION DE L'ACIDE MONOADIPONITROLIQUE

La décomposition de l'acide monoadiponitrolique adipique et protoxyde d'azote peut s'écrire de manière globale :

$$HOOC\,(CH_2)_4 - \underset{\underset{NO_2}{|}}{C} = NOH \longrightarrow HOOC - (CH_2)_4 - COOH + N_2O$$

Cette réaction doit être complexe ; en effet les actes chimiques élémentaires n'impliquant jamais plus de trois particules et ne modifiant chacun qu'un nombre réduit de liaisons, il s'ensuit nécessairement que tout regroupement chimique de quelque importance comme celui-ci doit se produire par une suite de réactions élémentaires qui ne réalisent chacune qu'une modification infime. Cette règle connue comme "principe du moindre changement de structure" nous indique que cette réaction doit s'effectuer en plusieurs étapes. C'est pourquoi, après avoir effectué une étude descriptive de cette dernière dans les différents acides utilisés afin de s'assurer de sa stœchiométrie, nous avons entrepris une étude cinétique de cette réaction pour établir le schéma réactionnel de cette décomposition.

3-1.- ÉTUDE DESCRIPTIVE

3.11.- Décomposition en milieu sulfurique

On a effectué la réaction vers 50-60 °C dans l'acide sulfurique 10 N et procédé à l'analyse chromatographique des gaz dégagés au cours de la réaction, ainsi qu'à celle des cristaux produits ; les gaz dégagés sont presque uniquement du protoxyde d'azote correspondant pratiquement à la quantité stœchiométrique ; il en est de même de cristaux qui sont exclusivement de l'acide adipique avec un rendement de 93 % par rapport à la théorie (voir tableau récapitulatif ci-dessous).

3-12.- Décomposition en milieu chlorhydrique

a) Stœchiométrie.

Nous avons trouvé, à faible acidité (1 N) des résultats comparables à ceux obtenus pour l'acide sulfurique ; quantité pratiquement stœchiométrique en protoxyde d'azote et acide adipique (voir tableau ci-contre).

b) Mise en évidence de l'acide hydroxyimino 6 - hydroxy 6 - hexanoïque acide monoadipohydroxamique.

Lors d'une décomposition en milieu chlorhydrique concentré (12 N), nous avons constaté dans la solution, l'apparition d'une coloration rouge brune que nous avons attribuée, après analyse, au chlorure de nitrosyle qui se forme au cours de la réaction. Si l'on élimine le chlorure de nitrosyle du milieu réactionnel par extraction au tétrachlorure de carbone, on peut

milieu	Poids d'acide monoadiponitrolique	Volume gazeux (cm^3)	% NO_2	% NO	% N_2O	% N_2
t. de lecture = 21 °C SO_4H_2 10 N P = 761	0,625 g	lu 75 théorique 79,5	-	-	97,3	2,7
t. de lecture = 18 °C NO_3H 3 N P = 761	0,602 g	lu 69 théorique 75,5	traces	5,5	94,5	-
t. de lecture = 18 °C NO_3H 6 N P = 767	0,619 g	lu 70 théorique 77,5	traces	8	92	-
t. de lecture = 18 °C NO_3H 9 N P = 767	0,606 g	lu 68 théorique 75	traces	11,8	88,2	-
t. de lecture = 19 °C HCl 1 N P = 767	0,580 g	lu 67 théorique 72,5	-	-	97,85	2,15

mettre en évidence dans la solution chlorhydrique décolorée et après neutralisation (pH = 4) un acide hydroxamique par sa coloration rouge violette avec le chlorure ferrique (19), cet acide étant facilement isolable de la solution par l'intermédiaire de son sel de cuivre insoluble. Nous avons pu ainsi isoler l'acide hydroxy 6 - hydroxyimino 6 - hexanoïque ou acide monoadipohydroxamique, que l'on a caractérisé par son analyse élémentaire et son spectre infrarouge. D'autre part, si l'on chauffe la solution chlorhydrique de départ, on retrouve après refroidissement des cristaux d'acide adipique (93-94 % de la théorie) et l'hydroxylamine que l'on peut sortir de la solution sous forme de chlorhydrate d'hydroxylamine ; on constate d'ailleurs que, chaque fois que l'on élimine une molécule de chlorure de nitrosyle du milieu réactionnel, on favorise la formation d'une molécule d'acide monoadipohydroxamique et d'une molécule d'hydroxylamine, la réaction pouvant être résumée selon le schéma suivant :

$$HOOC(CH_2)_4 - \underset{\underset{NO_2}{|}}{C} = NOH \xrightarrow[H_2O]{} HOOC - (CH_2)_4 - \underset{\underset{OH}{|}}{C} = NOH + NO_2H \xrightarrow{HCl} NOCl + H_2O$$

$$HOOC\ (CH_2)_4 - COOH + NH_2OH$$

Il est également connu que dans ces conditions (acide chlorhydrique concentré) les acides nitroliques donnent des dérivés des types $R - \underset{\underset{Cl}{|}}{C} = NOH$ (33) (34). On peut alors admettre qu'il se forme l'acide chloro 6 hydroxyimino 6 - hexanoïque, qui, dans les conditions d'isolement de l'acide monoadipohydroxamique s'hydrolyse en ce dernier (voir chapitre 4 - paragraphe 2).

3-13. - Décomposition en milieu nitrique

Les expériences menées à 50 - 60 °C en milieu nitrique à différentes acidités ont montré que, s'il se forme toujours et uniquement de l'acide adipique, il se produit dans les gaz du NO en quantité croissante avec la concentration du milieu en acide nitrique, et que l'on peut mettre en évidence dans la solution l'acide monoadipohydroxamique par les méthodes vues ci-dessus, dès que la concentration en acide nitrique atteint la valeur de 4 N. Il est intéressant de remarquer que ces conditions de décomposition sont pratiquement les conditions opératoires de l'oxydation nitrique du cyclohexanol. Les résultats sont consignés dans le tableau ci-après.

3-14. - Décomposition de l'acide monoadipohydroxamique

Il est connu (20) que les acides hydroxamiques en milieu acide se décomposent stœchiométriquement en hydroxylamine et acide adipique. Nous avons donc contrôlé ce fait pour l'acide monoadipohydroxamique, ceci servant de vérification de structure et d'étude descriptive brève pour la cinétique de décomposition de ce corps en milieu sulfurique que nous avons entreprise. Nous avons trouvé que cet acide se décomposait en donnant 93 %, par rapport à la théorie, d'acide adipique sous forme de cristaux récupérables, et 95 % d'hydroxylamine dosable par le brome, cette hydroxylamine étant isolable sous forme de chlorhydrate.

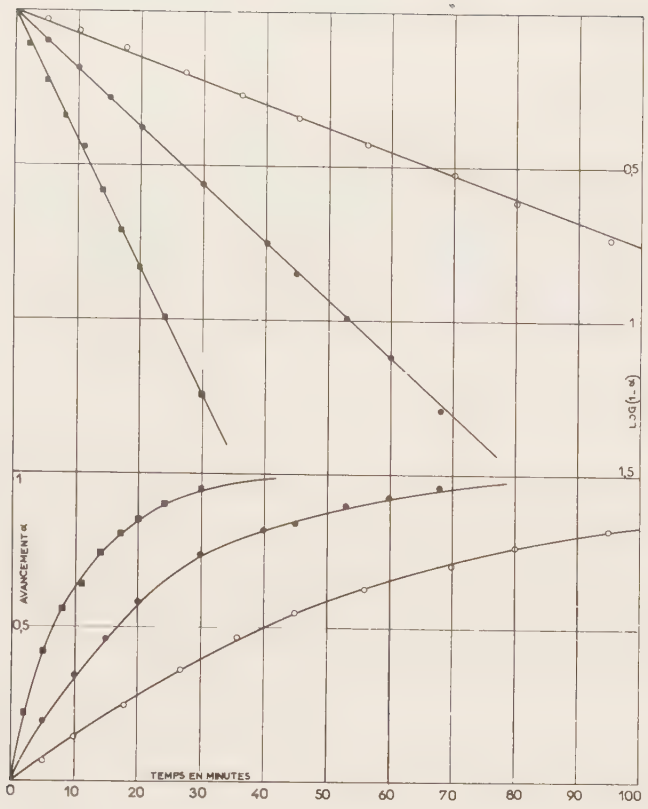
3-2. - CINETIQUE DE LA DECOMPOSITION DE L'ACIDE MONOADIPONITROLIQUE

Toutes les cinétiques décrites ci-dessous ont été effectuées en suivant au spectrophotomètre la disparition de la fonction nitrolique de l'acide monoadiponitrolique par la méthode décrite au chapitre 3, c'est-à-dire que l'on suit la disposition de l'ion nitrolique à 3 300 Å, en milieu tampon (pH variant entre 11,5 et 12).

3-21. - Décomposition de l'acide monoadiponitrolique en milieu sulfurique

Exceptionnellement, nous avons suivi de deux manières différentes la décomposition en milieu sulfurique ; au cours de la première on suit le dégagement de protoxyde d'azote : si V_t est le volume total dégagé à l'instant t et V_∞ le volume total dégagé au cours de l'expérience, l'avancement α est défini par $\alpha = \frac{V_t}{V_\infty}$; au cours de la seconde, on suit au spectrophotomètre la disparition de la fonction nitrolique de l'acide monoadiponitrolique. Il fut trouvé, par ces deux méthodes, que cette réaction d'ordre un (courbe n° 7) était catalysée par les acides et que le logarithme de la constante de vitesse expérimentale variait de façon linéaire en fonction de la fonction d'acidité Ho de Hammett (21). De plus, fait remarquable, il fut trouvé une constante identique à acidité égale, que l'on suive la réaction par l'une ou l'autre méthode ; c'est-à-dire que le produit de la réaction (le protoxyde d'azote) apparaît aussi vite que disparaît le réactif initial (courbe n° 8). Cette remarque est extrêmement importante et justifiera un développement ultérieur dans la partie "discussion des résultats" de ce chapitre. Les résultats d'une série d'expériences effectuées à 60 °C sont consignés dans le tableau ci-après.

De même si l'on effectue plusieurs expériences à des températures différentes en maintenant constante et égale à 2,02, la fonction H_o, nous trouvons en reportant de manière classique $\log k = f(\frac{1}{T})$ une énergie d'activation de 17 600 cal/mole (voir courbe n° 9) et tableau ci-après :



COURBE 7

DECOMPOSITION DE L'ACIDE

$HOOC(CH_2)_4-\underset{\underset{NO_2}{|}}{C}=NOH$ EN MILIEU SO_4H_2

- ● H_0 =-1,60 PAR DEGAGEMENT DE N_2O
- ○ H_0 =-0,72 REACTION SUIVIE AU SPECTROPHOTOMETRE
- ■ H_0 =-1,44 EN PRESENCE N_3Na 0,46 mole/l

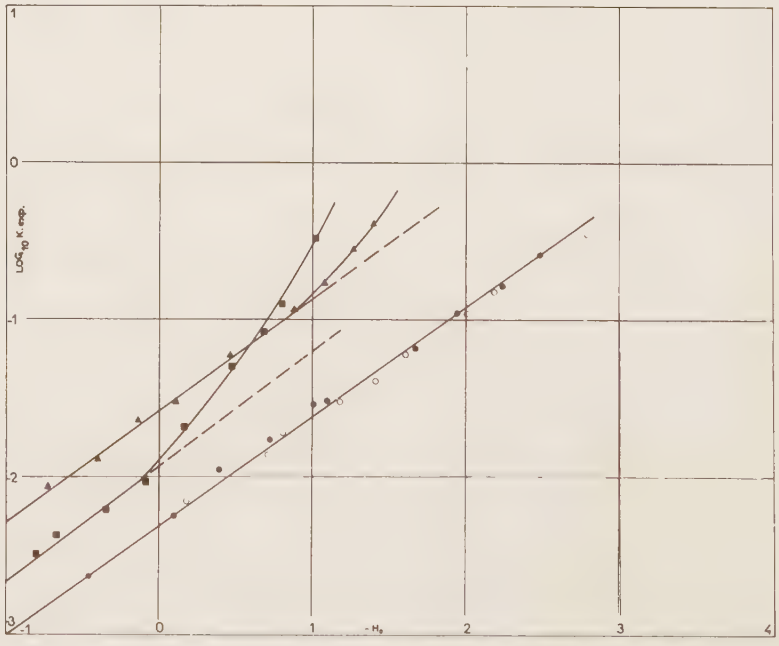
COURBE 8

DECOMPOSITION DE L'ACIDE

$HOOC(CH_2)_4-\underset{\underset{NO_2}{|}}{C}=NOH$ INFLUENCE DU MILIEU

$t = 60°$

- ○ SO_4H_2 SUIVIE PAR DEGAGEMENT N_2O
- ● SO_4H_2 SUIVIE AU SPECTROPHOTOMETRE
- ■ HCl SUIVIE AU SPECTROPHOTOMETRE
- ▲ NO_3H SUIVIE AU SPECTROPHOTOMETRE



T (° K)	$\frac{1}{T}\ 10^3$	k 10^4	log k
357,6	2,8	4240	- 0,372
346,6	2,882	2040	- 0,682
333	3,03	674	- 1,171
320,8	3,115	265	- 1,576
310,8	3,215	115	- 1,939

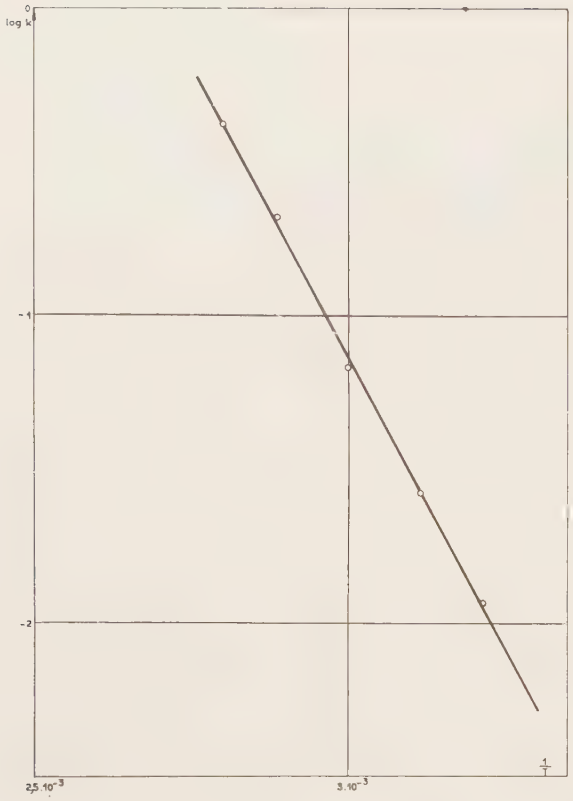
DECOMPOSITION EN MILIEU SULFURIQUE

Réaction suivie par le dégagement de N_2O t = 60 °C			Réaction suivie au spectrophotomètre t = 60 °C		
- Ho	k. 10^4 en mn^{-1}	log 10 k	- Ho	k. 10^4 en mn^{-1}	log 10 k
0,16	69	- 2,161	- 0,46	23	- 2,636
0,70	138	- 1,860	0,08	56	- 2,245
0,90	186	- 1,720	0,38	115	- 1,938
1,17	308	- 1,511	0,72	170	- 1,769
1,40	400	- 1,397	1,00	298	- 1,524
1,60	593	- 1,226	1,08	310	- 1,509
2,02	1385	- 0,859	1,67	635	- 1,197
2,18	1520	- 0,819	1,94	1080	- 0,966
2,60	2270	- 0,558	2,24	1620	- 0,790
2,79	3480	- 0,457	2,48	2500	- 0,601

3-22. - Décomposition de l'acide monoadiponitrolique en milieu nitrique

a) Sans catalyseur

Lex expériences effectuées à 60 °C, en suivant la disparition de l'ion monoadiponitrolique ont montré que la réaction était de l'ordre un (courbe n° 10) ; d'autre part, la courbe représentant la variation du logarithme de la constante expérimentale de la vitesse suivant la fonction d'acidité H_o de Hammett (21) n'est plus une droite. On essaiera de donner une expli-



COURBE 9

DECOMPOSITION DE L'ACIDE

$HOOC-(CH_2)_4-\underset{\underset{NO_2}{|}}{C}=NOH$

EN MILIEU SO_4H_2 - $H_0 = 2,02$

ENERGIE D'ACTIVATION

$E = 17600$ cal / mole

COURBE 10

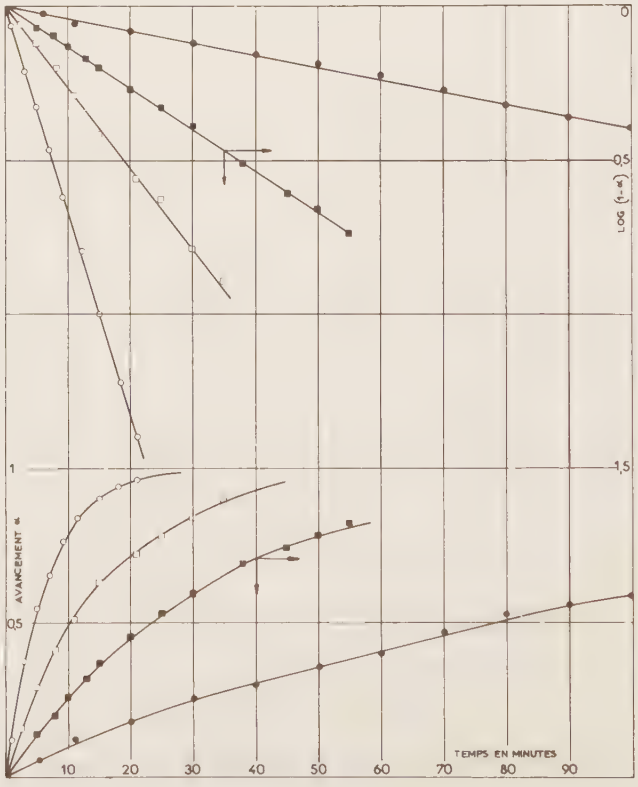
DECOMPOSITION DE L'ACIDE

$HOOC-(CH_2)_4-\underset{\underset{NO_2}{|}}{C}=NOH$

MILIEU HCl { ○ $H_0 = -0,8$; ● $H_0 = +0,1$

MILIEU NO_3H { □ $H_0 = -0,46$; ■ $H_0 = -0,11$

$t = 60°C$



cation dans le paragraphe "discussion" de ce chapitre, à ces résultats consignés dans le tableau ci-dessous et sur la courbe n° 8.

b) Avec catalyseur

Dans ces expériences, nous avons introduit en moyenne 0,25 % de vanadate d'ammonium par rapport au poids de la solution. Aucune modification de la vitesse de décomposition de l'acide monoadiponitrolique ne fut constatée.

DECOMPOSITION EN MILIEU NITRIQUE

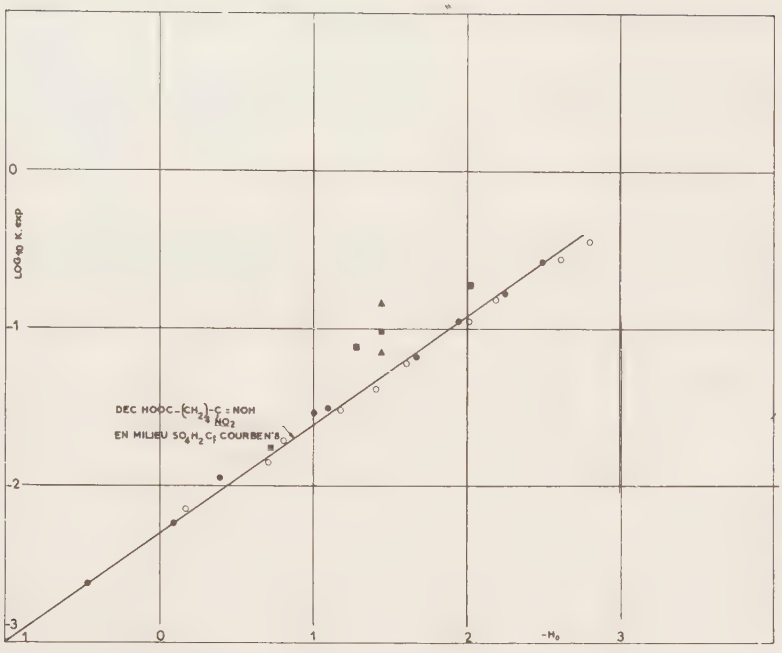
t = 60 °C		Réaction suivie au spectrophotomètre			
- Ho	k 10^4 en mn^{-1}	$\log_{10} k$	- Ho	k 10^4 en mn^{-1}	$\log_{10} k$
1,41	3930	- 0,405	- 0,14	241	- 1,618
1,36	2760	- 0,559	- 0,4	160	- 1,795
1,07	1400	- 0,854	- 0,72	86	- 2,064
0,88	1170	- 0,932			
0,46	598	- 1,223			
0,11	306	- 1,513			

3-23. - Décomposition de l'acide monoadiponitrolique en milieu chlorhydrique

Les expériences effectuées à 60 °C, en suivant la disparition de l'ion nitrolique de l'acide monoadiponitrolique au spectrophotomètre ont donné des résultats comparables à ceux obtenus avec l'acide nitrique. Ces résultats sont consignés dans le tableau ci-après et les courbes n° 10 et 8.

DECOMPOSITION EN MILIEU CHLORHYDRIQUE

t = 60 °C		Réaction suivie au spectrophotomètre			
- Ho	k 10^4 en mn^{-1}	$\log_{10} k$	- Ho	k 10^4 en mn^{-1}	$\log_{10} k$
- 0,8	33	2,482			
- 0,66	41,5	2,382	0,67	805	- 1,004
- 0,36	62	2,207	0,8	1515	- 0,819
- 0,1	92	2,036	1,02	3300	- 0,482
+ 0,16	207	1,684			
+ 0,46	505	1,296			



COURBE 11

DECOMPOSITION DE L'ACIDE

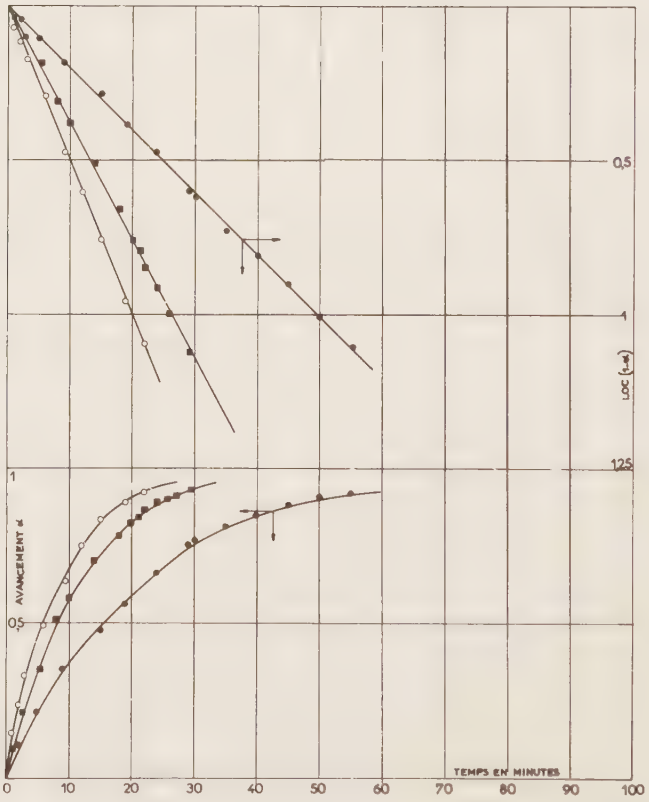
$HOOC-(CH_2)_4-\underset{\underset{NO_2}{|}}{C}=NOH$

EN MILIEU SO_4H_2 ET EN PRESENCE DE N_3Na

▲ SO_4H_2 = 7,25N SOIT HO=1,44

■ N_3Na = 0,46 mole/l

t = 60°C



COURBE 12

DECOMPOSITION DE L'ACIDE

$HOOC(CH_2)_4-\underset{\underset{OH}{|}}{C}-NOH$

EN MILIEU SO_4H_2

t = 60°C

o SO_4H_2 11N

■ SO_4H_2 6N

● SO_4H_2 2,5N

3-24.- Décomposition de l'acide monoadiponitrolique en milieu sulfurique en présence d'acide azothydrique

Afin de capter, au cours de la décomposition de l'acide monoadiponitrolique en milieu sulfurique l'acide nitreux qui se forme (voir dans ce chapitre, paragraphe "Discussion des résultats"), nous avons effectué des expériences de décomposition en présence d'azothydrate de sodium ou, dans ces conditions d'acide azothydrique =

$$HN_3 + H\,NO_2 \longrightarrow N_2O + N_2 + H_2O$$

Nous avons pris soin de vérifier que l'introduction de ce composé ne modifiait pas le Ho de la solution sulfurique.

a) Concentration en SO_4H_2 fixe, concentration en N_3Na variable

On opère à 60 °C, avec une concentration en acide sulfurique de 7,25 N ou Ho = - 1,44, et l'on fait varier la concentration en azothydrate de sodium. En suivant comme d'habitude la disparition de l'ion nitrolique de l'acide monoadiponitrolique, on constate que la réaction est toujours d'ordre un (courbe n° 7). L'ensemble des résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous et la courbe n° 11 où l'on a rappelé la droite résumant les résultats obtenus lors de la décomposition de l'acide monoadiponitrolique en milieu sulfurique (cf courbe n° 8), afin de pouvoir faire une comparaison de ces résultats lors du paragraphe " discussion des résultats " de ce chapitre.

SO_4H_2 = 7,25	Ho = 1,44	t = 60 °C
N_3Na en mol/l	k 10^4 en mn.$^{-1}$	$\log_{10}$ k
0,185	710	- 1,149
0,46	970	- 1,012
1,23	1450	- 0,839

b) Concentration en N_3Na fixe et concentration en SO_4H_2 variable

En opérant dans les mêmes conditions que ci-dessus, nous avons trouvé des résultats semblables. Ceux-ci sont résumés dans le tableau suivant et la courbe n° 11.

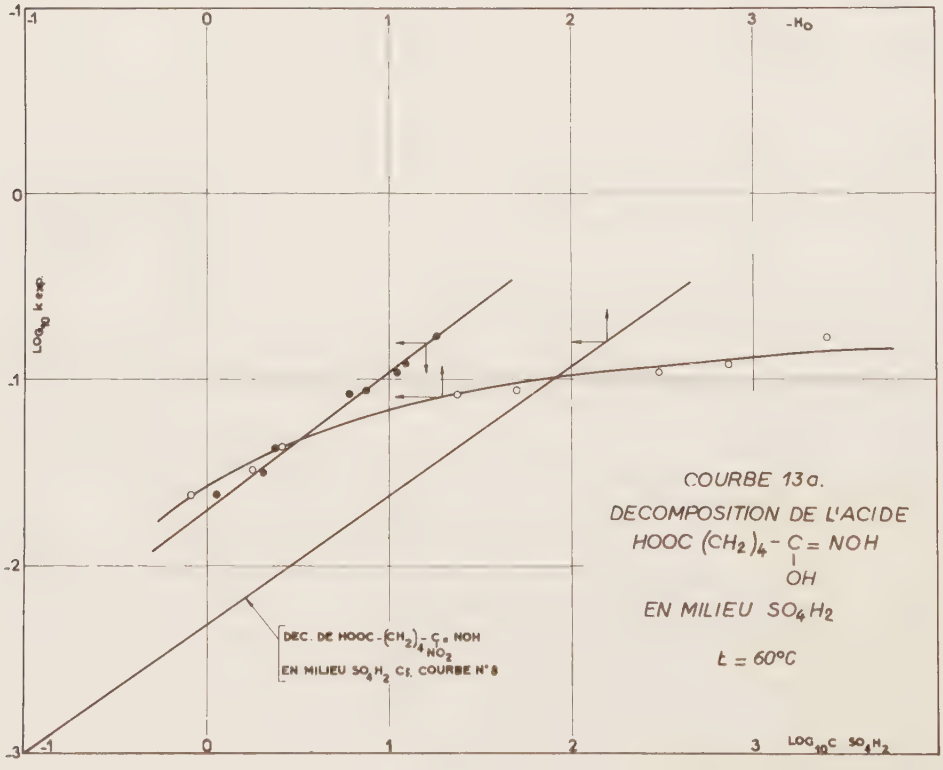
N_3Na = 0,46 mole/litre		t = 60 °C
- Ho SO_4H_2O	k 10^4 mn^{-1}	$\log_{10}$ k
1,28	780	- 1,106
1,44	970	- 1,012
2,03	1850	- 0,732

3-3. - DECOMPOSITION DE L'ACIDE MONOADIPOHYDROXAMIQUE EN MILIEU SULFURIQUE

3-31. - Décomposition en milieu sulfurique pur

La réaction effectuée à 60 °C est suivie en dosant l'acide monoadipohydroxamique par la méthode de R. F. Goddu et N. F. Leblanc (22) que nous avons modifiée. On a trouvé que cette réaction d'ordre un (courbe n° 12) est catalysée par les acides suivant une loi linéaire si l'on porte le logarithme de la constante de vitesse expérimentale en fonction du logarithme de la concentration en acide exprimée en normalité. D'autre part, on constate que cette vitesse est du même ordre de grandeur que la vitesse de décomposition de l'acide monoadiponitrolique en milieu sulfurique. Les résultats acquis sont consignés dans le tableau ci-dessous et la courbe n° 13 a.

Concentration SO_4H_2 en N	$\log_{10} C_{SO_4H_2}$	- Ho	$k\ 10^4$ mn.$^{-1}$	log k
18	1,255	3,4	1640	- 0,785
12	1,094	2,86	1230	- 0,91
11	1,042	2,48	1150	- 0,96
7,4	0,869	1,7	870	- 1,060
6	0,778	1,38	840	- 1,075
2,5	0,392	0,4	410	- 1,388
2	0,310	0,25	290	- 1,508
1,15	0,048	- 0,09	240	- 1,619



3-32. - Décomposition en milieu sulfurique, en présence d'acide nitreux

Dans ces expériences, il a été impossible d'effectuer aucune mesure cinétique. En effet, on peut dire que la réaction est terminée en trente secondes environ, c'est-à-dire le temps de faire la première prise, que l'on cherche à doser ou l'acide hydroxamique ou l'acide nitreux par ces bandes d'absorption U-V caractéristiques entre 3 400 et 3 850 Å (23).

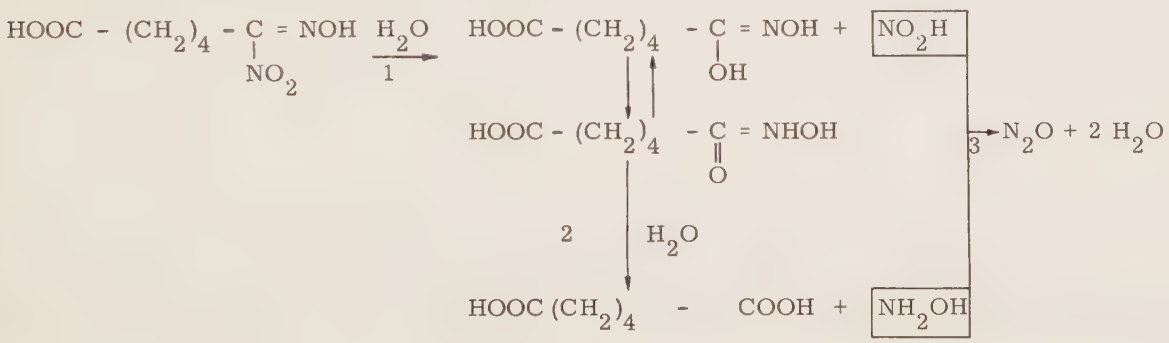
3-4. - DISCUSSION DES RESULTATS

Nous allons essayer d'établir dans ce paragraphe le schéma réactionnel de la décomposition de l'acide monoadiponitrolique, en nous servant des résultats acquis ci-dessus.

Lors de l'étude descriptive de la réaction en milieu chlorhydrique, nous avons mis en évidence dans la solution, la présence de l'acide monoadipohydroxamique et du chlorure de nitrosyle qui provient de la réaction de l'acide nitreux avec l'acide chlorhydrique :

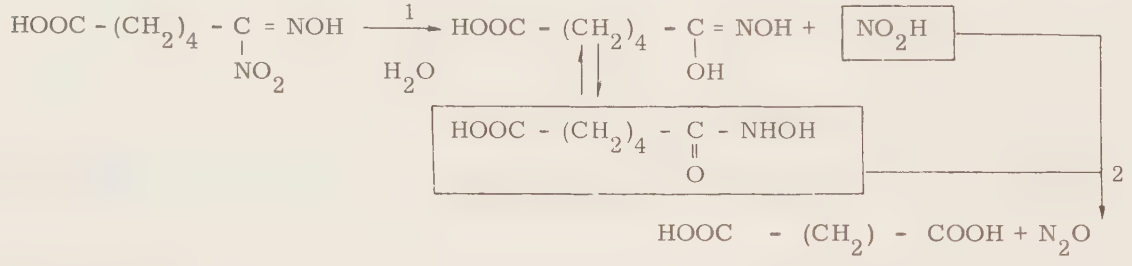
$$NO_2H + H^+ + Cl \rightleftharpoons NOCl + H_2O$$

De même, nous avons mis en évidence en milieu nitrique, la présence de NO et de l'acide monoadipohydroxamique. Si bien que l'on peut admettre que la réaction de décomposition de l'acide monoadiponitrolique passe, en première étape, par la formation d'acide nitreux et d'acide monoadipohydroxamique. D'autre part, nous avons constaté que l'acide monoadipohydroxamique se décomposait en milieu acide en donnant de l'acide adipique et de l'hydroxylamine, cette dernière réagissant avec l'acide nitreux (24) pour donner N_2O et de l'eau. Ces remarques étant faites, on pouvait alors résumer cette réaction de la façon suivante :

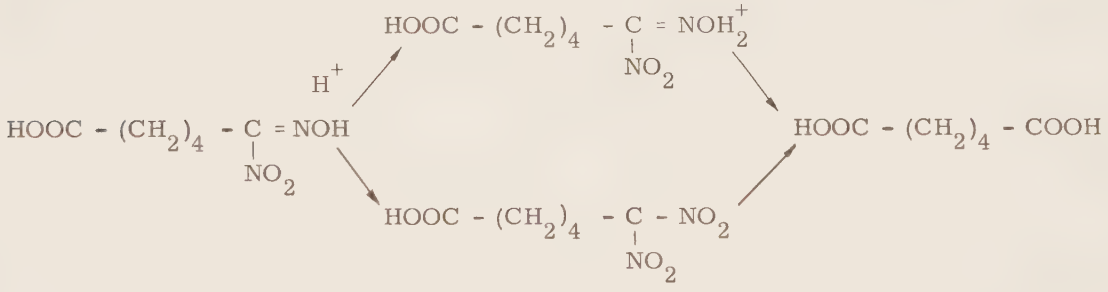


Dans ce schéma, nous avons décrit les deux formes tautomères admises pour les acides hydroxamiques (19) afin de rendre celui-ci plus explicite. Il est alors apparu nécessaire de faire quelques vérifications. Or, les cinétiques effectuées en milieu sulfurique ont montré que si l'on suivait la réaction par la disparition du réactif initial ou par l'apparition du produit final N_2O, on trouvait exactement les mêmes résultats (courbe n° 8). Il faut donc, si l'on admet plusieurs étapes, que les étapes 2 et 3 soient plus rapides que l'étape 1 ; ceci semble confirmé par le fait qu'en milieu sulfurique nous n'avons jamais vu s'accumuler l'acide monoadipohydroxamique (test au chlorure ferrique et sel de cuivre insoluble). En essayant de vérifier nos affirmations, nous avons constaté que l'acide monoadipohydroxamique se décomposait en milieu sulfurique à une vitesse comparable à celle de l'acide monoadiponitrolique (courbe n° 13a)

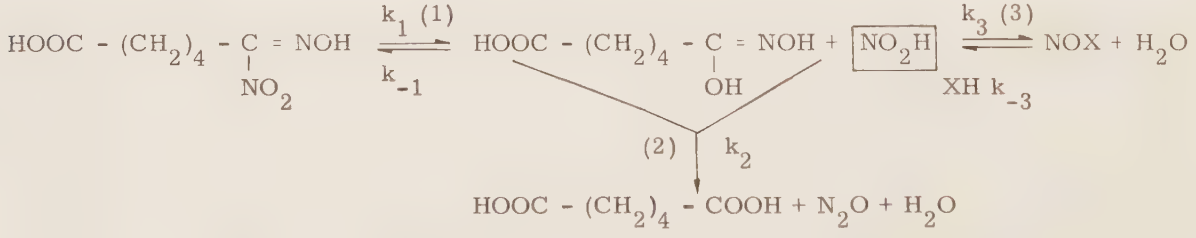
mais que la réaction de l'acide monoadipohydroxamique avec l'acide nitreux était si rapide que l'on ne pouvait pas la mesurer. Il fallait donc modifier le schéma précédemment admis et écrire la réaction de la façon suivante :



Cette interprétation qui peut paraître séduisante ne suffit cependant pas à elle seule pour expliquer l'allure des courbes de décomposition en milieu nitrique et chlorhydrique; on trouve en effet à partir d'une certaine concentration en NO_3H et HCl une accélération de la vitesse de réaction par rapport à la loi linéaire $\log k_{exp} = f(Ho.)$. Cette accélération avait été trouvée en milieu nitrique par Lubyanickii (4) qui avait supposé qu'à partir d'une certaine concentration en NO_3H, il fallait admettre que ce dernier intervenait par son rôle oxydant et avait résumé cette décomposition en milieu nitrique de la manière suivante :



Or, comme on peut le constater, on retrouve le même phénomène en milieu chlorhydrique et l'on peut difficilement admettre que ce dernier soit un oxydant. C'est pourquoi nous avons recherché une autre explication,basée sur le fait qu'on a mis en évidence le chlorure de nitrosyle en milieu chlorhydrique et NO en milieu nitrique lors de cette réaction.



La première étape serait un équilibre et à partir d'une certaine acidité, la réaction équilibrée, très rapide :

$$NO_2H + X^- + H^+ \rightleftharpoons NOX + H_2O$$

(dans laquelle XH est un acide minéral tel que SO_4H_2, HCl ou NO_3H) interviendrait diminuant la concentration stationnaire en acide nitreux, réduisant ainsi l'importance de l'étape inverse k_{-1}, et augmentant de ce fait la vitesse k_1 que l'on mesure en suivant la disparition de l'ion monoadiponitrolique. Nous nous sommes limités à la réaction 3, pour la simplicité de l'écriture en milieu nitrique, mais il est évident que dans ce milieu tous les équilibres connus de l'acide nitreux et l'acide nitrique peuvent avoir lieu. On remarquera que l'accroissement de vitesse dû à cet équilibre négligeable pour SO_4H_2 devient sensible en milieu nitrique et très important en milieu chlorhydrique et que cet ordre est justement l'ordre croissant des valeurs de la constante $K = \frac{[NOX]a\ H_2O}{[NO_2H][X^-]a\ H^+}$ qui sont respectivement de $3\text{-}10^{-5}$, $3\text{-}10^{-3}$ et $1\text{-}10^{-3}$ pour SO_4H_2, NO_3H et HCl (25).

D'autre part, à partir du moment où la vitesse augmente par rapport à la loi linéaire log k exp = f (HO) nous avons mis en évidence l'acide monoadipohydroxamique dans le milieu réactionnel, dans le cas des acides chlorhydrique et nitrique.

On peut essayer de vérifier cette hypothèse : en effet, si on introduit dans la décomposition de l'acide monoadiponitrolique en milieu sulfurique (milieu où la loi linéaire log k exp = f (Ho) n'est pas perturbée), un réactif susceptible de réagir très vite avec l'acide nitreux, on devrait, à acidité égale en acide sulfurique trouver une vitesse plus grande. Ceci fut vérifié avec l'azothydrate de sodium N_3Na, ou dans ces conditions l'acide azothydrique, qui réagit très rapidement avec l'acide nitreux (26), selon :

$$N_3H + NO_2H \longrightarrow N_2 + N_2O + H_2O$$

On constate en effet sur la courbe n° 11 une nette accélération de vitesse par rapport à la vitesse de décomposition en milieu sulfurique pur.

Cette explication peut paraître satisfaisante mais l'on doit néanmoins faire quelques réserves, en effet l'acide azothydrique pourrait réagir directement avec l'acide monoadiponitrolique. Si tel était le cas, en appelant:

k_1 la constante de la vitesse d'hydrolyse de l'acide monoadiponitrolique

k_4 la constante de vitesse de la réaction de ce même acide avec l'acide azothydrique

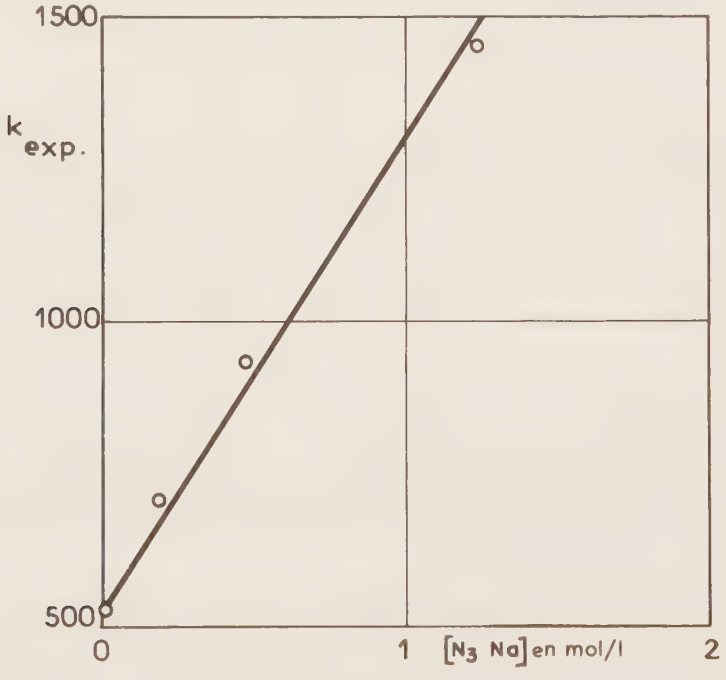
A la concentration en acide monoadiponitrolique.

La vitesse V mesurée en suivant la disparition de l'acide monoadiponitrolique est :

$$V = k_1A + k_4[N_3H] = [A](k_1 + k_4 N_3H) = k\ exp\ [A]$$

avec $k\ exp = k_1 + k_4\ [N_3H]$.

Donc, en portant sur un graphique la constante de vitesse expérimentale mesurée lors de nos expériences en fonction de la concentration en acide azothydrique, on devrait obtenir une droite. Ce fait est vérifié sur la courbe 13 b où l'on trouve pour k_4 une valeur de 1 280 (k_4 est en effet égale à la pente de cette droite). Il semble donc que l'acide azothydrique réagisse directement avec l'acide monoadiponitrolique. De ce fait, la seule preuve que nous ayons pour étayer le schéma réactionnel avancé ci-dessus (augmentation de la constante de vitesse en présence d'acide azothydrique) ne semble pas pouvoir être retenue comme telle. De plus, si l'on admet ce schéma, on peut difficilement expliquer l'accumulation d'acide monoadipohydroxamique dans le milieu réactionnel ; en effet, du fait de l'équilibre NO_2H - XH il y aura toujours de l'acide nitreux dans le milieu et comme il réagit très vite avec l'acide monoadipohydroxamique, ce dernier ne devrait pas pouvoir s'accumuler, l'équilibre NO_2H-XH étant fortement déplacé vers l'acide nitreux par cette réaction entre l'acide nitreux et l'acide hydroxamique. C'est pour ces raisons que nous avons abandonné ce schéma réactionnel et que nous avons recherché une explication à l'allure irrégulière des courbes log $k_{exp} = f(Ho)$ basées sur des réactions parallèles pouvant avoir lieu dans les acides considérés (HCl et NO_3H).



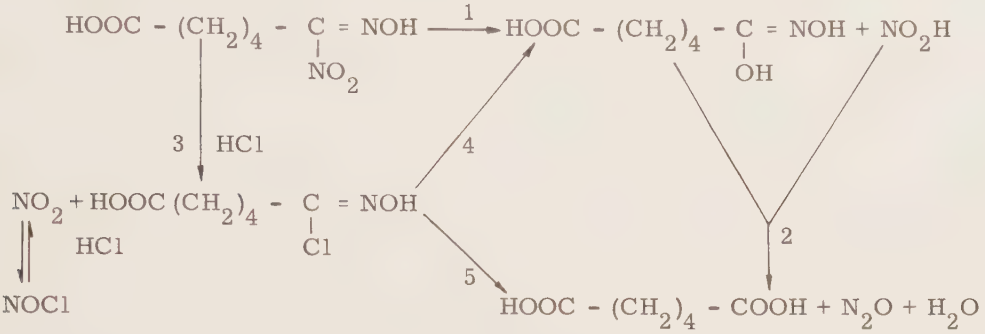
COURBE 13b

DECOMPOSITION DE L'ACIDE

$HOOC(CH_2)_4 - \underset{\underset{OH}{|}}{C} = NOH$

MILIEU SULFURIQUE t = 60°C

En milieu chlorhydrique concentré, il est en effet connu que les acides nitroliques peuvent donner des chlorures d'acide hydroxamique R - C(Cl) = NOH, et du chlorure de nitrosyle. Ces chlorures peuvent d'ailleurs s'hydroliser pour donner des acides hydroxamiques (voir chapitre 4). Ces faits nous ont conduits à émettre l'hypothèse suivante et relative à la décomposition en milieu chlorhydrique :



A partir d'une certaine concentration en acide chlorhydrique la réaction parallèle 3 apparaît, formant le chlorure de l'acide monoadipohydroxamique, d'où l'augmentation de la vitesse de disparition de l'acide monoadiponitrolique constatée sur les courbes n° 8 par rapport à la loi linéaire log k_{exp} = f (Ho). Ce chlorure d'acide ne réagissant pas ou réagissant lentement avec l'acide nitreux, on remarque alors que ce n'est pas l'acide monoadipohydroxamique qui s'accumule dans la solution comme nous l'avons vu, mais le chlorure de cet acide qui s'hydrolyse en acide monoadipohydroxamique dans les conditions (pH compris entre 4 et 5) où l'on se place pour caractériser et isoler ce dernier par sa coloration avec le chlorure ferrique et son sel de cuivre insoluble. Cette hypothèse paraît satisfaisante pour expliquer l'allure irrégulière des courbes log k_{exp} = f (Ho) et l'accumulation du chlorure de nitrosyle, de l'acide monoadipohydroxamique ou de son chlorure dans le mélange réactionnel, bien que nous ne puissions savoir si le chlorure de cet acide se transforme directement en acide adipique ou passe de manière plus vraisemblable par l'acide monoadipohydroxamique pour arriver à ce composé. Le seul fait dont nous soyons absolument sûrs, d'après notre étude descriptive, est que la décomposition en milieu chlorhydrique concentré fournit de manière quantitative l'acide adipique.

Il est difficile d'admettre une explication similaire pour justifier l'allure irrégulière des courbes log k_{exp} = f (Ho) en milieu nitrique ; en effet, cela conduit à admettre intermédiairement un composé du type R - C(NO_3) = NOH qui serait le nitrate de l'acide monoadipohydroxamique ; or aucun composé de ce type n'est, à notre connaissance, décrit dans la littérature. On peut alors retenir l'explication de Lubyanickii qui admet, comme nous l'avons vu plus haut, que les propriétés oxydantes de l'acide nitrique justifient les faits constatés. Cette explication rend néanmoins mal compte de l'accumulation dans le milieu réactionnel de l'acide monoadipohydroxamique ou d'un composé se transformant en ce dernier dans les conditions de caractérisation. On peut néanmoins affirmer que la réaction en milieu nitrique passe par la formation d'acide monoadipohydroxamique, car les gaz produits par la réaction sont composés en grande partie de protoxyde d'azote, et qu'une réaction parallèle dont la nature reste à définir justifie l'allure irrégulière des courbes log k = f (Ho).

L'ensemble des faits et hypothèses cités ci-dessus montre l'extrême complexité de la décomposition de l'acide monoadiponitrolique en acide adipique, les différents acides utilisés comme milieu de décomposition n'étant pas équivalents, c'est-à-dire qu'ils n'interviennent pas uniquement comme catalyseur acide, mais qu'ils sont susceptibles de réagir comme un réactif, vis-à-vis de l'acide monoadiponitrolique. Néanmoins, on peut dire que la décomposition de l'acide monoadiponitrolique en acide adipique passe intermédiairement par la formation de l'acide monoadipohydroxamique $HOOC(CH_2)_4\ \underset{NO_2}{\overset{|}{C}} = NOH$ qui est le composé "X" que Van Asselt et Van Krevelen avaient remarqué au cours de leur étude de l'oxydation nitrique du cyclohexanol, sans toutefois pouvoir le caractériser.

3-5. - PARTIE EXPERIMENTALE

3-51. - Etude descriptive

Les réactions sont effectuées dans un réacteur à trois tubulures suivi d'une burette permettant de mesurer le volume de gaz dégagé; une des tubulures restante est munie d'un robinet, l'autre est obturée par un caoutchouc "self sealing" (voir planche n° 3). On introduit d'abord un poids connu d'acide monoadiponitrolique cristallisé et quelques gouttes d'eau dans le réacteur. On remonte ensuite le niveau du mercure dans la burette jusqu'au robinet et on purge le réacteur, les tuyaux et le sas du chromatographe avec l'hydrogène gaz porteur pour la chromatographie. Cette opération étant faite, on introduit avec une seringue une quantité connue de l'acide voulu à travers le "self sealing" ; on chauffe ; la réaction terminée et la température redescendue vers 20 °C, on mesure le volume de gaz dégagé et l'on effectue une chromatographie en chassant les gaz dans le sas du chromatographe. Cette dernière est effectuée à 20 °C, sur une colonne de 12 m remplie de brique pilée imprégnée à 30 % de triisobutène.

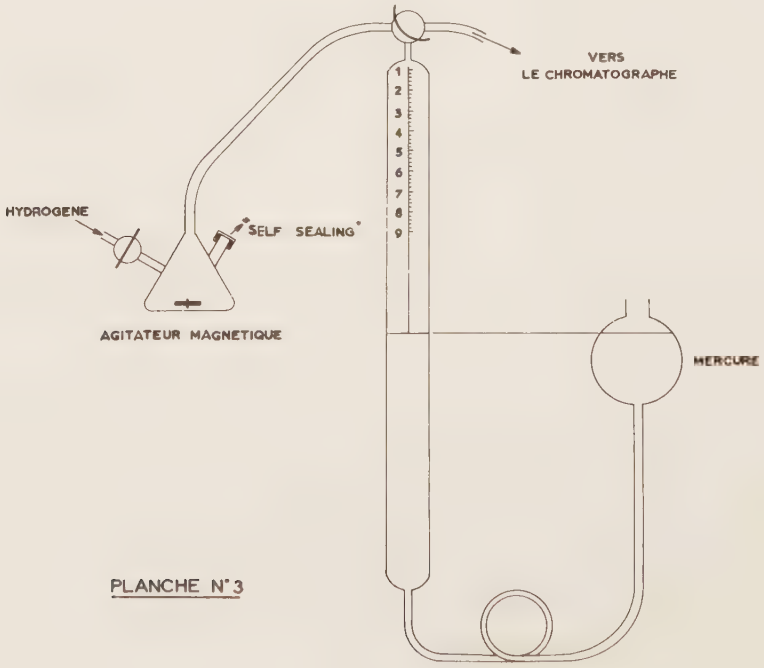


PLANCHE N°3

D'autre part, on réduit le volume de la solution acide, et on filtre les cristaux ainsi obtenus ; on les sèche, on les pèse et on effectue alors une estérification quantitative avec le diazométhane, suivie d'une chromatographie gazeuse à 190 °C des esters méthyliques ainsi obtenus sur une colonne de 4 m remplie de brique pilée, imprégnée à 30 % de succinate de polyéthylène glycol, le gaz porteur étant l'hydrogène.

3-52. Mise en évidence de l'acide monoadipohydroxamique dans les solutions chlorhydriques concentrées

Dans une ampoule à décanter contenant 40 cm^3 d'acide chlorhydrique de densité, d = 1,19, et du tétrachlorure de carbone à une température comprise entre - 5° et + 5°C, nous introduisons par petites fractions, 6 g d'acide monoadiponitrolique, nous agitons l'ampoule et nous décantons à chaque fois le tétrachlorure qui s'est coloré en brun ; lorsque tout l'acide monoadiponitrolique a été introduit, nous continuons d'extraire au tétrachlorure de carbone jusqu'à décoloration complète de la solution chlorhydrique.

a) Analyse de la solution de tétrachlorure

Nous avons dosé le chlorure de nitrosyle contenu dans le tétrachlorure de carbone par trois méthodes différentes :

- COLORIMETRIE : Nous analysons la solution de chlorure de nitrolyse à l'aide du colorimètre Kipp n° 1 322 en utilisant le filtre n° 50, nous trouvons par cette méthode que 1,35 g de chlorure de nitrosyle furent extraits.

- DOSAGE ALCALINIMETRIQUE : Après avoir oxydé le chlorure de nitrosyle en acide nitrique et acide chlorhydrique par l'eau oxygénée, nous dosons les deux acides par la soude en utilisant la phénolphtaléine comme indicateur et nous trouvons que 1,33 g de chlorure de nitrosyle furent extraits.

- DOSAGE DE L'AZOTE par la méthode Dewarda. Nous trouvons par cette méthode que 1,4 g de chlorure de nitrosyle furent extraits.

Nous constatons donc que ces trois méthodes donnent des résultats concordants, et nous pouvons admettre que 1,37 g de chlorure de nitrosyle furent extraits.

b) Mise en évidence de l'acide hydroxamique $HOOC(CH_2)_4 - \underset{OH}{C} = NOH$ dans la solution chlorhydrique

Deux ou trois centimètres cubes de la solution chlorhydrique après extraction au tétrachlorure de carbone sont amenés à un pH compris entre 4 et 5 ; sur une partie de la solution ainsi obtenue, on ajoute deux ou trois gouttes d'une solution de chlorure ferrique $FeCl_3$, il apparaît immédiatement la coloration rouge violacée caractéristique des acides hydroxamiques. Sur le reste de la solution amenée à un pH compris entre 4 et 5, nous ajoutons une solution d'acétate de cuivre, il apparaît alors un précipité vert de sel de cuivre insoluble, caractéristique également des acides hydroxamiques (19).

c) Décomposition de la solution chlorhydrique

Nous chauffons cette solution chlorhydrique à 60 - 70 °C pendant trois heures; après refroidissement, filtration et séchage des cristaux blancs ainsi obtenus, nous récupèrons 4,3 g d'acide adipique soit un rendement de 93,5 % par rapport à la théorie. Dans les eaux mères, il reste de l'hydroxylamine que nous mettons en évidence de la manière suivante : dans un centimètre cube de la solution, nous ajoutons la butanedione 2,3 monoxime 2 $CH_3 - \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - \underset{\underset{O}{|}}{C} - CH_3$; nous amenons le pH à 5 ou 6 par une solution tampon d'acétate d'ammonium et d'acide acétique et nous ajoutons un sel de nickel ; il apparaît alors un précipité rouge caractéristique de la diméthylglyoxime qui s'est formée par action de l'hydroxylamine sur $CH_3 - \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - \underset{\underset{O}{|}}{C} - CH_3$.

$$CH_3 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - CH_3 + NH_2OH \longrightarrow CH_3 - \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - CH_3 + H_2O$$

D'autre part, nous dosons l'hydroxylamine contenue dans la solution chlorhydrique par oxydation par le brome c'est-à-dire par le mélange bromure bromate de potassium en milieu acide fort dilué qui libère dans ces conditions le brome.

$$NH_2OH + 3\ Br_2 + 2\ H_2O \longrightarrow NO_3^- + 6\ Br^- + 7\ H^+$$

L'excès de bromate est titré par addition d'iodure de potassium en excès et titrage de l'iode par le thiosulfate. Nous trouvons ainsi que nous récupérons 0,66 g d'hydroxylamine, cette dernière étant d'ailleurs récupérable par évaporation à sec de la solution sous forme de chlorhydrate d'hydroxylamine souillé d'un peu d'acide adipique.

3-53.- Obtention de l'acide monoadipohydroxamique $HOOC - (CH_2)_4 - \underset{\underset{OH}{|}}{C} = NOH$ à partir de son sel de cuivre

a) Analyse du sel de cuivre. Dosage du cuivre

Une quantité connue de ce sel est dissoute dans l'ammoniaque et la solution est amenée à un pH compris entre 3 et 4. Nous ajoutons une solution de IK en excès :

$$Cu^{2+} + 4\ I^- \longrightarrow 2\ CuI\downarrow + I_2$$

L'iode est titré par le thiosulfate. Nous avons trouvé par cette méthode que ce composé contenait 28,7 % de cuivre soit un atome par molécule (théorie 28,4 %).

b) Obtention de l'acide monoadipohydroxamique

5 g de sel de cuivre de cet acide obtenus dans les conditions décrites ci-dessus sont dissous dans 40 cm^3 d'eau dans lesquels nous avons ajouté 10 cm^3 d'une solution d'ammoniaque à 34 % : nous avons donc en solution des ions NH_4^+, les complexes de cuivre $Cu(NH_3)_2^+$ et $Cu(NH_3^+)$ et l'acide monoadipohydroxamique ionisé.

Si nous passons cette solution sur une résine échangeuse de cations, "l'allasion C S PROSIM" par exemple, nous récupérons après élution avec 300 ou 400 cm^3 d'eau et évaporation, 3 g d'acide monoadipohydroxamique.

Cet acide, recristallisable dans une solution à 30 % en volume de tétrachlorure de carbone dans l'alcool iso-amylique a un point de fusion de 110 - 111 °C. Une analyse élémentaire a donné les résultats suivants :

	C	H	O	N
% expérimental	44,71	6,88	39,71	8,69
% théorique	44,76	6,80	39,64	8,56

Sur le spectre infrarouge (en pastilles de bromure de potassium Harshaw) effectué sur un spectrophomètre Perkin Elmer, modèle 21, on distingue les bandes OH des groupements - C - OH et - N - OH à 3 300 et 3 340 cm^{-1} ; entre 3 145 et 3 065 cm^{-1}, le groupement NH secondaire donne lieu à des liaisons hydrogène ; entre 1 710 et 1 630 cm^{-1} les - C = O acides de la fonction $-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=O$ donnent lieu également à des liaisons hydrogène (voir spectre ci-joint).

3-54. - Décomposition de l'acide monoadipohydroxamique

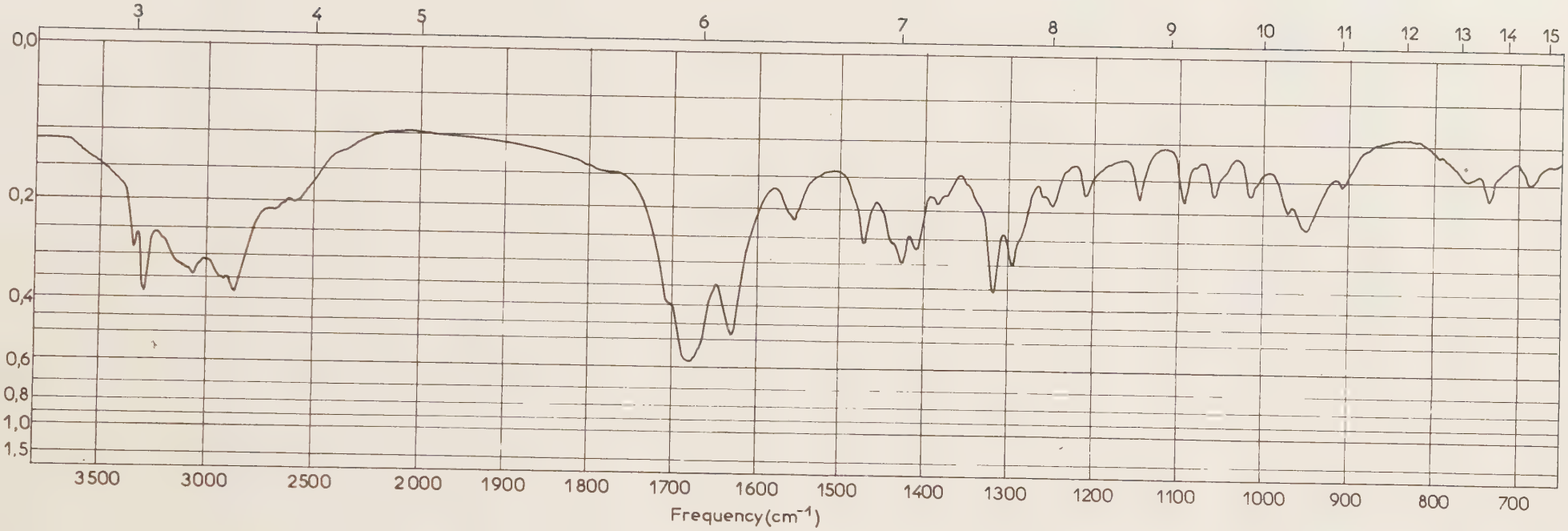
1,613 g d'acide monoadipohydroxamique sont dissous dans 20 cm^3 d'acide chlorhydrique 5 N et portés à ébullition pendant 1 heure. On dilue ensuite le volume à 50 cm^3, et on effectue sur 2 cm^3 de la solution ainsi obtenue un dosage de l'hydroxylamine, selon la méthode décrite au paragraphe 3-52. Il faut pour l'oxyder selon cette méthode, 23,1 cm^3 de solution de bromure, bromate N/10, soit un rendement en hydroxylamine de 95 % par rapport à la théorie. En réduisant par évaporation le volume de la solution précédente à 15 cm^3, on trouve après filtration et séchage, 1,280 g d'acide adipique, soit 92 % par rapport à la théorie, en évaporant à sec on recueille 0,30 g de chlorhydrate d'hydroxylamine souillée dans un peu d'acide adipique.

3-55. - Décomposition de l'acide monoadiponitrolique

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant et thermostatisé à la température voulue, on introduit 50 cm^3 de l'acide choisi pour la décomposition dont on prélève 1 cm^3 que l'on verse dans une fiole jaugée de 50 cm^3 contenant la solution tampon nécessaire pour doser l'ion monoadiponitrolique (cf. chapitre 3) ; on prélévera un peu de cette fiole pour remplir la cuve de référence du spectrophotomètre "Unicam SP 500" qui servira à faire le dosage. On introduit ensuite dans le réacteur 100 mg environ d'acide monoadiponitrolique cristallisé ; quand ce dernier est entièrement dissous, on effectue à des temps donnés des prises de 1 cm^3 que l'on verse dans des fioles de 50 cm^3 contenant la même solution tampon que ci-dessus ; on dosera l'ion monoadiponitrolique contenu dans les solutions ainsi obtenues. Si la densité optique est D_0 à l'instant zéro, instant de la première prise, et D_t à l'instant t, comme à l'instant $t = \infty$ elle est pratiquement nulle, l'avancement est $\alpha \frac{D_0 - {}^t D_t}{D_0}$

3-56. - Dosage de l'acide monoadipohydroxamique

Nous nous sommes inspirés de la méthode mise au point par R.F. Goddu et N.F.Leblanc (27) pour doser les esters ; ces derniers, par action de l'hydroxylamine en milieu basique donnent un acide hydroxamique :



SPECTRE DE L'ACIDE NITRO 6 -HYDROXYIMINO 6 – HEXANOÏQUE

$$R\,COO\,R' + NH_2OH \longrightarrow R\,\underset{\underset{O}{\|}}{C} - NHOH + R'OH$$

les acides hydroxamiques donnent avec le fer Fe^{+++} un chélate fortement coloré en rouge violacé ; on peut ainsi au spectrophotomètre déterminer la concentration en acide hydroxamique, donc celle en ester. Dans notre cas particulier, on désirait doser l'acide monoadipohydroxamique, nous avons donc utilisé cette méthode en nous limitant aux seuls préparation et dosage du chélate.

a) Mode opératoire

Le réactif est une solution de perchlorate de fer ainsi préparée : 0,8 g de fer réduit sous hydrogène sont dissous dans 15 cm^3 d'acide perchlorique à 65 %, le tout étant amené à un volume de 1 litre avec de l'alcool absolu et 30 cm^3 d'acide perchlorique à 65 %. Sur la courbe n° 14 sont reproduits le spectre de la solution de perchlorate de fer et le spectre de la coloration du chélate si l'acide monoadipohydroxamique est présent à une concentration de $1,61\ 10^{-3}$ mole/litre. Sur la même courbe nous avons représenté le spectre de la même solution de chélate ferrique en présence d'acide sulfurique 0,24 N. En effet, du fait du milieu réactionnel utilisé, nous avons eu à faire au cours des cinétiques de décomposition de l'acide monoadipohydroxamique, des dosages de ce dernier en solution sulfurique ; il était donc nécessaire de vérifier que, malgré la présence de l'acide sulfurique les solutions de chélate vérifiaient toujours à 5300 Å la loi de Beer. On constate sur les courbes n° 15 que l'acide sulfurique ne fait que modifier l'équilibre.

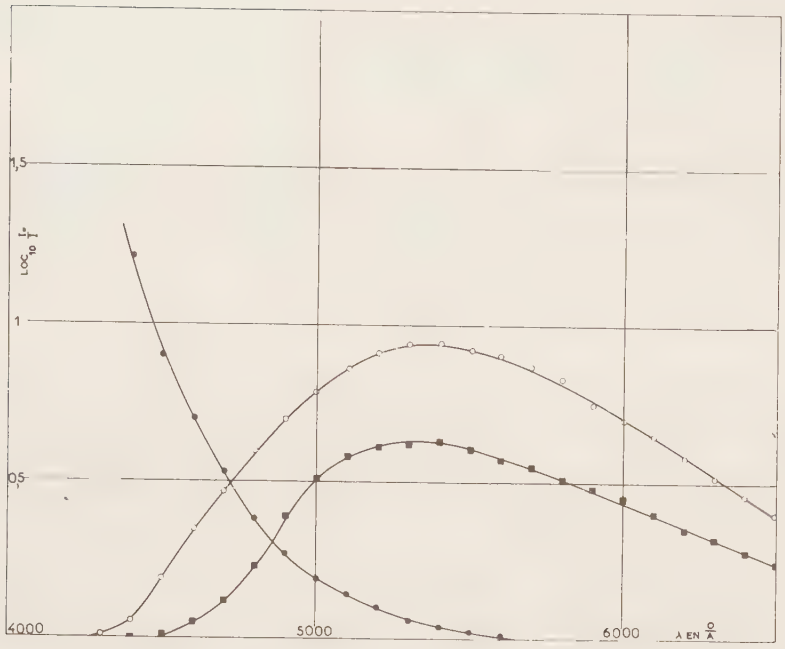
$$1/n\,Fe^{+++} + HOOC\,(CH_2)_4 - C - NHOH \rightleftharpoons \begin{array}{l} HOOC-(CH_2)_4 \\ \quad\quad | \\ \quad C - NH \\ \quad \| \quad | \\ \quad O \quad O \\ \quad \searrow \swarrow \\ \quad\ Fe/n \end{array} + H^+$$

La concentration 0,48 N est la concentration maximale en acide sulfurique rencontrée au cours de nos essais.

a) Cinétique

Dans le même réacteur thermostatisé, utilisé pour la décomposition de l'acide monoadiponitrolique, nous introduisons dans 50 cm^3 d'une solution d'acide sulfurique environ 0,8 d'acide monoadipohydroxamique une fois celui-ci dissous, nous versons, à des temps connus des prises de 1 cm^3 dans des fioles jaugées de 50 cm^3 contenant la solution de perchlorate, et on mesure la densité optique des solutions ainsi obtenues par rapport à la solution de perchlorate ferrique pur. L'instant zéro étant celui de la première prise, si D_0 est la densité à l'instant zéro et D_t celle à l'instant t comme D_∞ est pratiquement nulle, l'avancement α est :

$$\alpha = \frac{D_0 - D_t}{D_0}$$



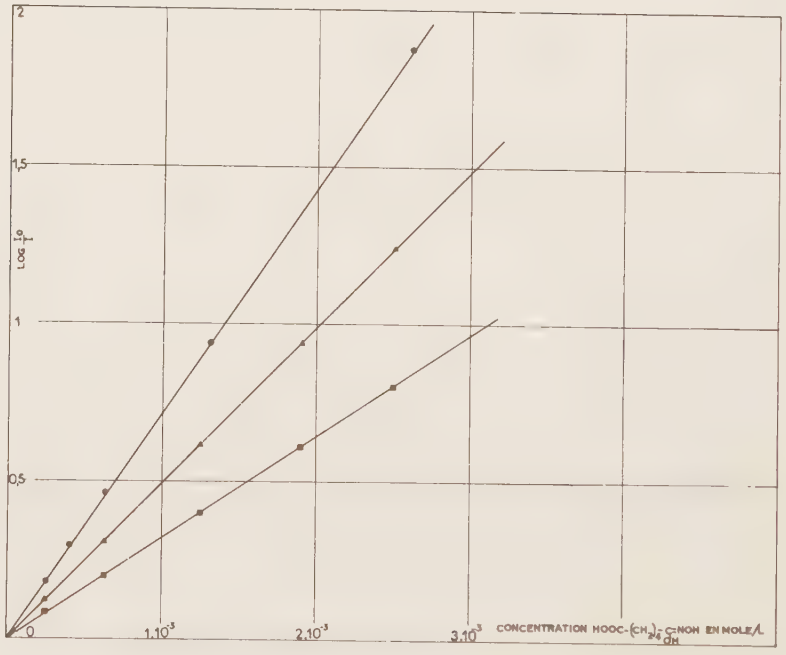
COURBE 14

DOSAGE DE L'ACIDE HOOC-$(CH_2)_4$-C(OH)=NOH

o SPECTRE DE $Fe(ClO_4)$ DANS L'ALCOOL

● SPECTRE DE LA COLORATION HOOC-$(CH_2)_4$-C(OH)=NOH, $Fe(ClO_4)_3$ PAR RAPPORT $Fe(ClO_4)_3$

■ SPECTRE DE LA COLORATION AVEC SO_4H_2 TEL QUE $SO_4H_2 = 0{,}24N$



COURBE 15

DOSAGE DE L'ACIDE HOOC-$(CH_2)_4$-C(OH)=NOH

VERIFICATION DE LA LOI DE BEER

● SANS SO_4H_2

■ $SO_4H_2 = 0{,}24N$

▲ $SO_4H_2 = 0{,}48N$

4. - TRANSFORMATION DE L'ACIDE MONOADIPONITROLIQUE

Le principal débouché de l'acide adipique est la fabrication du nylon 6-6 par polycondensation de cet acide avec l'hexaméthylènediamine.

Nous venons de voir que l'acide monoadiponitrolique est un intermédiaire qui se forme au cours de la fabrication de l'acide adipique et que nous savons le préparer avec un rendement satisfaisant ; or, ce composé a une structure bifonctionnelle pas très éloignée d'une structure polycondensable telle celle de l'acide ε amino caproïque par exemple. Il paraît alors intéressant de transformer l'acide monoadiponitrolique en un composé polycondensable, ce qui éviterait de passer par l'intermédiaire de l'hexaméthylènediamine.

Nous avons montré, au cours de l'étude de la décomposition de l'acide monoadiponitrolique en milieu acide fort, que le groupe nitro de la fonction nitrolique est attaqué le premier et substitué par un groupe OH. On peut donc penser hydrogénolyser, dans certaines conditions d'hydrogénation, le groupe nitro de celle molécule qui se transformerait ainsi en un composé réduit à un seul atome d'azote et peut être en acide ε amino caproïque. C'est pourquoi nous avons entrepris cette étude d'hydrogénation de l'acide monoadiponitrolique. D'autre part, pour arriver au but défini ci-dessus, nous avons cherché à hydrogéner des composés dérivés de l'acide monoadiponitrolique, ne possédant dans leur formule qu'un seul atome d'azote, tel l'acide monoadipohydroxamique et l'acide chloro-6 hydroxyimino 6 hexanoïque.

4-1. - HYDROGENATION DE L'ACIDE MONOADIPONITROLIQUE

La littérature ne fournit que peu de renseignements sur la réduction ou l'hydrogénation catalytique des acides nitroliques.

Ainsi Wieland (28) a préparé l'acide acétonitrosolique $CH_3 - \underset{|}{\overset{}{C}}(NO) = NOH$ par réduction de l'acide acétonitrolique sur amalgame de sodium, Godt et Quinn (2) ont hydrogéné catalytiquement l'acide monoadiponitrolique en acide amino 6 hydroxyimino 6 hexanoïque ou monoadipamidoxime $HOOC - (CH_2)_4 - \underset{|}{\overset{}{C}}(NH_2) = NOH$ en opérant sous pression atmosphérique en présence de platine déposé sur charbon comme catalyseur.

On peut donc prévoir, d'après les exemples cités ci-dessus, que l'hydrogénation de l'acide monoadiponitrolique est une série de réactions consécutives, et, en constatant que la fonction nitrée est la première attaquée, nous pouvons écrire :

$$HOOC - (CH_2)_4 - \underset{|}{\overset{}{C}}(NO_2) = NOH \xrightarrow{H_2} HOOC - (CH_2)_4 - \underset{|}{\overset{}{C}}(NO) = NOH \xrightarrow{H_2} HOOC - (CH_2)_4 - \underset{|}{\overset{}{C}}(NHOH) = NOH$$

$$\longrightarrow HOOC\,(CH_2)_4 - \underset{|}{\overset{}{C}}(NH_2) = NOH \xrightarrow{H_2} HOOC - (CH_2)_4 - \underset{|}{\overset{}{C}}(NH_2) = NH$$

Nous avons donc cherché à préparer et à caractériser le maximum de produits susceptibles de se former au cours de cette hydrogénation. Nous avons préparé ainsi la monoadipamidoxime selon la méthode de Godt et Quinn. D'autre part, en opérant sous une pression comprise entre 140 et 80 kg/cm^2, nous avons préparé la monoadipamidine :

$$HOOC - (CH_2)_4 - \underset{\underset{NH_2}{|}}{C} = NH$$

En cherchant à caractériser et à doser les deux corps cités ci-dessus, nous avons d'abord essayé de les titrer par alcalinimétrie en solution aqueuse, mais cela s'est révélé impossible du fait du caractère amphotère de ces composés. Nous avons donc cherché à les doser en milieu non aqueux ; cette méthode s'était révélée fructueuse dans un cas très semblable : celui des aminoacides (29). On peut ainsi doser ces corps en milieu acétique, milieu dans lequel ils se laissent titrer comme des bases par l'acide perchlorique en solution dans l'acide acétique anhydre. Nous avons constaté que nous avons là, un excellent moyen de doser ces composés pris séparément, mais qu'il était impossible de les différencier par ce moyen lorsqu'ils sont présents tous les deux dans la même solution. Ces dosages ont d'autre part permis de caractériser ces corps en calculant un indice d'acide ainsi défini : nombre de milligrammes d'acide perchlorique nécessaire pour neutraliser un gramme de substance.

4-2. - PREPARATION ET HYDROGENATION DE L'ACIDE CHLORO-6 HYDROXYIMINO-6 HEXANOIQUE

4-21. - Préparation

Cette réaction a déjà été effectuée sur d'autres acides nitroliques. En effet, Jowitschitch (30), en traitant dans l'éther absolu, une solution de nitro-2 hydroxyimino 2 acétate d'éthyle $C_2H_5 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - \underset{\underset{NO_2}{|}}{C} = NOH$ par HCl gazeux sec qui peut être considéré comme le chlorure d'un acide hydroxamique. De même Werner et Buss (31) ont obtenu le dérivé chloré de l'acide acétonitrolique auquel ils attribuent la formule suivante, d'après le dosage du chlore :

$$CH_3 - \underset{\underset{Cl}{|}}{C} = NOH \quad HCl$$

Ils signalent que par action de la soude, ce corps ne redonne pas après acidification l'acide nitrolique.

Nous avons essayé de semblables expériences sur l'acide monoadiponitrolique.

En faisant barboter l'acide chlorhydrique sec dans une solution d'acide monoadiponitrolique dans l'éther anhydre, nous avons constaté que la solution se colorait en brun, après un certain temps, et que cette coloration allait en s'intensifiant ; à l'évaporation de l'éther, cette solution se décolorait et devenait verte, puis blanche, et finalement nous obtenions une huile plus ou moins pâteuse qui dégageait toujours de l'acide chlorhydrique et qui avait tendance à cristalliser sous forme de cristaux blancs. D'autre part, avant l'évaporation, nous avons constaté la présence de deux phases dans le milieu : une phase éthérée et une phase aqueuse, et nous avons rapidement constaté que la coloration brune était due au chlorure de nitrosyle qui se formait au cours de la réaction ; nous pouvons donc admettre (de manière identique à la décomposition en milieu aqueux chlorhydrique) :

$$HOOC\,(CH_2)_4 - \underset{\underset{NO_2}{|}}{C} = NOH + HCl \longrightarrow HOOC - (CH_2)_4 - \underset{\underset{Cl}{|}}{C} = NOH + NO_2H$$

$$NO_2H + HCl \longrightarrow NOCl + H_2O$$

soit de manière globale :

$$HOOC - (CH_2)_4 - \underset{\underset{NO_2}{|}}{C} = NOH + 2\,HCl \longrightarrow HOOC - (CH_2)_4 - \underset{\underset{Cl}{|}}{C} = NOH + NOCl + H_2O$$

Afin d'éviter les inconvénients dus à l'excès de HCl dans le milieu rendant impossible tout dosage de chlore valable, nous avons préféré injecter dans une solution éthérée d'acide monoadiponitrolique, les quantités stœchiométriques d'acide chlorhydrique dissous dans l'éther. De cette manière, nous avons récupéré, après distillation sur une colonne "oldershaw" avec prise gazeuse en tête 80 % du chlorure de nitrosyle susceptible de se former selon notre schéma. D'un autre côté, après évaporation de l'éther, nous avons trouvé un solide blanc et pâteux, difficile à cristalliser dans tous les solvants usuels, qui, par hydrolyse en solution sodique, donne, après avoir amené cette solution à un pH compris entre 4 et 5, toutes les réactions caractéristiques des acides hydroxamiques ; test positif au chlorure ferrique et sel de cuivre insoluble d'où l'on peut tirer l'acide monoadipohydroxamique. L'hydrolyse de ce dérivé chloré pourrait s'écrire d'ailleurs :

$$HOOC - (CH_2)_4 - \underset{\underset{Cl}{|}}{C} = NOH + NaOH \longrightarrow HOOC\,(CH_2)_4 - \underset{\underset{OH}{|}}{C} = NOH + ClNa$$

Les dosages de chlore effectués sur ce solide blanc n'ont jamais bien coïncidés avec la théorie, malgré le réseau de preuves que nous possédons qui tend à prouver l'existence de ce dérivé chloré. Nous pouvons envisager deux hypothèses pour expliquer ce fait : ou ce dérivé chloré $HOOC\,(CH_2)_4 - \underset{\underset{Cl}{|}}{C} = NOH$ est très fragile et se décompose rapidement avec perte de HCl, ou, au cours de la réaction, une partie de l'acide monoadiponitrolique qui n'a pas encore réagi se décompose dans l'eau qui se forme au cours de la réaction et nous obtenons un mélange difficile à séparer.

4-22.- Hydrogénation

Afin d'essayer de purifier le produit brut précédemment obtenu ci-dessus, nous avons cherché à le réduire en l'hydrogénant ; ces expériences avaient deux buts : prouver par les produits ainsi obtenus que nous avons bien préparé l'acide 6 chloro-6 hydroximino hexanoïque et obtenir des produits intéressants. Malgré de nombreux essais, nous n'avons pas réussi à hydrogéner le produit brut :

a) En employant la méthode de La Rocca (32), qui consiste à hydrogéner à température ambiante, un dérivé du type $R\,\underset{\underset{O}{|}}{C} - \underset{\underset{Cl}{|}}{C} = NOH$ dans une solution à 5 % d'acide chlorhydrique dans l'alcool absolu, en présence d'un catalyseur mixte au palladium et platine disposés sur charbon sous une pression de 40 à 50 atmosphères, nous n'avons constaté avec ce produit brut aucune absorption d'hydrogène et nous retrouvons notre solution de départ.

b) En opérant en milieu aqueux à 5 % d'acide chlorhydrique, nous avons obtenu les mêmes résultats que ci-dessus. De plus, nous récupérons un mélange d'acide adipique et d'acide hydroxamique.

c) En milieu basique ou neutre en présence de nickel ou cobalt Raney, en opérant dans une zone de température de 20 à 100 °C et sous des pressions de 20 à 100 kg/cm^2, nous n'avons constaté aucune absorption d'hydrogène et nous retrouvons en solution, l'acide monoadipohydroxamique et l'acide adipique, sous forme de sel de sodium.

4-3. - ACIDE MONOADIPOHYDROXAMIQUE

4-31. - Préparation

Nous avons deux méthodes pour préparer l'acide monoadipohydroxamique ; ces deux méthodes passant d'ailleurs par l'intermédiaire du sel de cuivre insoluble de cet acide. La première manière a été décrite au cours du chapitre 3. Quant à la seconde méthode, on vient de voir que le produit brut obtenu ci-dessus par action de l'acide chlorhydrique en solution dans l'éther sur l'acide monoadiponitrolique donnait, par hydrolyse dans la soude, une solution ayant toutes les caractéristiques d'une solution d'acide monoadipohydroxamique ; en opérant comme au chapitre 3, on peut faire le sel de cuivre insoluble et, à partir de ce sel, obtenir l'acide monoadipohydroxamique.

Nous avons retenu cette dernière méthode, car elle permet d'avoir un bon rendement en acide monoadipohydroxamique, et d'autre part, elle est plus facile à réaliser expérimentalement ; on évite une longue extraction du chlorure de nitrosyle par le tétrachlorure de carbone. On obtient par cette méthode, un rendement de 65 % molaire en acide monoadipohydroxamique par rapport à l'acide monoadiponitrolique engagé.

4-32. - Hydrogénation

Nous n'avons jamais réussi, comme pour l'acide 6 chloro-6 hydroximino hexanoïque à hydrogéner cet acide hydroxamique, malgré de nombreux essais faisant varier les conditions opératoires : pression, température et catalyseurs.

4-4. - PARTIE EXPERIMENTALE

4-41. - Préparation et dosage de l'acide amino-6 hydroxyimino-6 hexanoïque ou monoadipamidoxime

a) Préparation

Nous avons opéré suivant la méthode de Godt et Quinn : 8,6 g ou 0,045 mole d'acide monoadiponitrolique dissous dans 65 cm^3 d'acide acétique glacial sont hydrogénés à température ambiante et sous une pression d'une atmosphère en utilisant 2,4 g de platine sur charbon à 5 % en platine comme catalyseur.

Nous absorbons environ 90 % de la quantité théorique d'hydrogène pour former l'amidoxime. L'acide acétique est évaporé sous vide, et l'huile restante traitée par l'acétone se

solidifie ; nous obtenons ainsi 6 g d'amidoxime, soit un rendement de 83 %. Après recristallisation dans le méthanol, nous trouvons un point de fusion de 156 à 158 °C. Une analyse élémentaire nous a donné les résultats suivants :

C : 45,12 % H : 7,54 % O : 29,88 % N : 17,38 %

alors que la théorie donne :

C : 44,99 % H : 7,55 % O : 29,97 % N : 17,49 %

b) Dosage

Nous dosons l'amidoxime dissoute dans l'acide acétique glacial en la titrant par l'acide perchlorique dissous dans l'acide acétique anhydre et préparé selon (29), cette solution étant titrée par le phtalate acide de potassium. Nous avons suivi la réaction de neutralisation potentiométriquement en utilisant l'échelle des millivolts du pHmètre "Tacussel" : nous employons une électrode argent-chlorure d'argent comme électrode de référence et une électrode de verre comme électrode indicatrice. Nous constatons sur la courbe n° 16 que cette méthode donne un point d'équivalence très facile à déterminer et très net. Par ce moyen, nous avons calculé un indice d'acide défini par le nombre de milligrammes d'acide perchlorique nécessaire pour neutraliser un gramme de substance :

$$I = \frac{n \cdot c \cdot 100,5 \cdot 10^{-3}}{p}$$

n étant le nombre de centimètres cubes de la solution d'acide perchlorique de concentration c exprimée en normalité, et p le poids de la substance en gramme. Ainsi, d'après les courbes n° 10, nous trouvons $I_1 = 620$, $I_2 = 615$, alors que la théorie donne : I = 628

4-42.- Préparation et dosage de l'acide amino-6 imino 6 hexanoïque ou monoadipomidine

a) Préparation

Nous avons hydrogéné sous pression de l'ordre de 80 à 140 hg/cm^2 l'acide monoadiponitrolique en monoadipamidine avec des rendements de l'ordre de 70 %. Cette opération peut être effectuée dans l'eau ou l'acide acétique glacial avec du platine déposé sur charbon comme catalyseur. Nous avons également opéré avec le nickel de Raney activé au platine en solution aqueuse, cette dernière étant rendue alcaline par addition d'ammoniaque. Lorsque l'on opère dans l'eau, la monoadipamidine étant insoluble, précipite. Après recristallisation dans l'eau chaude, nous trouvons un solide blanc, non hygroscopique, qui ne fond pas et se décompose vers 270 °C ; une analyse élémentaire nous a donné les résultats suivants :

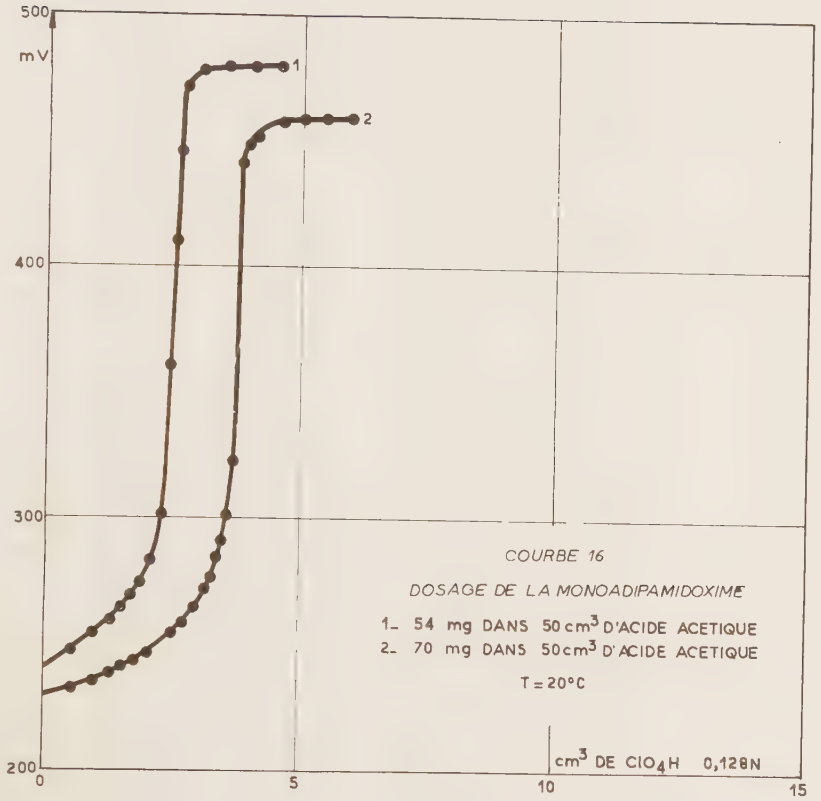
C : 49,7 % H : 8,35 % O : 22,59 % N : 19,29 %

alors que la théorie donne :

C : 49,91 % H : 8,39 % O : 22,2 % N : 19,43 %

b) Dosage

De la même manière que pour la monoadipamidoxime , et en opérant dans les mêmes conditions, nous avons dosé la monoadipamidine par ClO_4H en milieu acétique (courbe n°17)

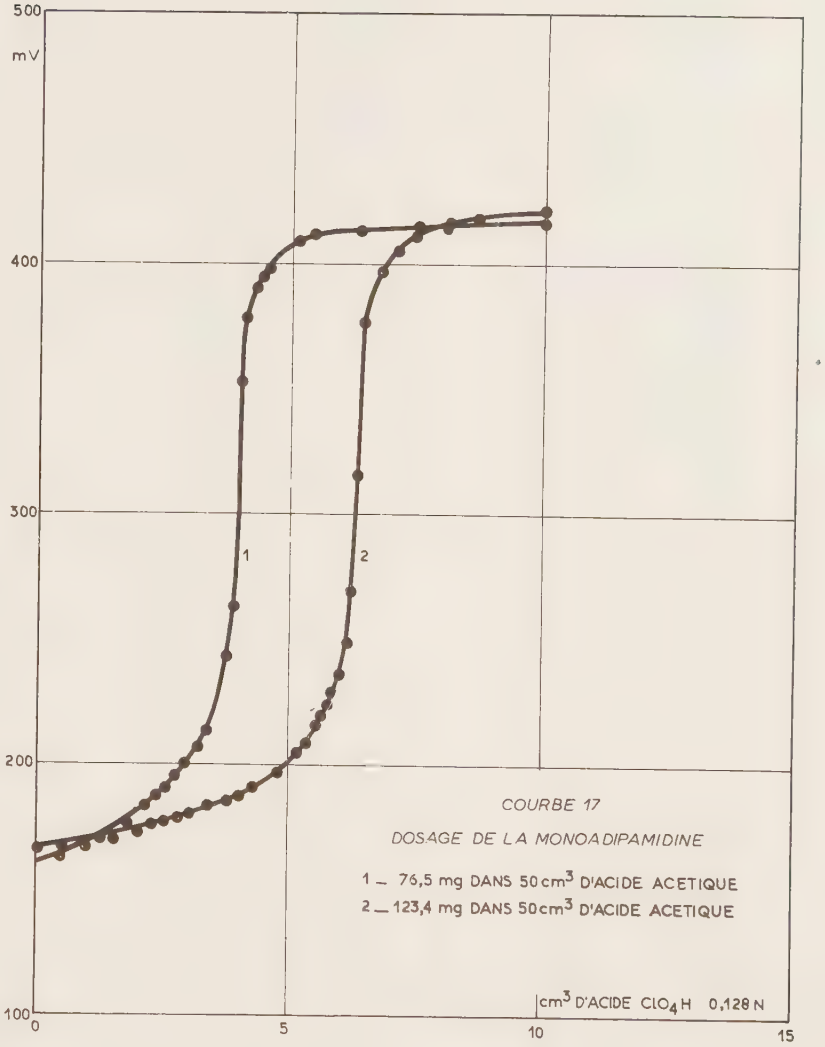


COURBE 16

DOSAGE DE LA MONOADIPAMIDOXIME

1_ 54 mg DANS 50 cm³ D'ACIDE ACETIQUE
2_ 70 mg DANS 50 cm³ D'ACIDE ACETIQUE

T = 20°C



COURBE 17

DOSAGE DE LA MONOADIPAMIDINE

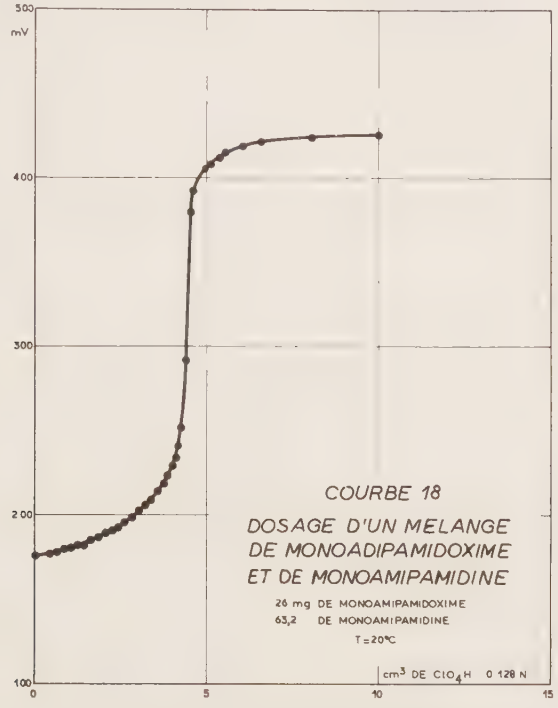
1 _ 76,5 mg DANS 50 cm³ D'ACIDE ACETIQUE
2 _ 123,4 mg DANS 50 cm³ D'ACIDE ACETIQUE

et nous avons défini de la même manière un indice d'acide :

$$I_1 = 674 \qquad I_2 = 675$$

alors que la théorie donne I = 695.

De plus, nous constatons sur les courbes n° 18 que, si nous faisons une solution contenant un mélange connu de monoadipamidoxime et de monoadipamidine, il est impossible de les séparer par cette méthode car nous dosons la somme de ces deux substances.



4-43.- Préparation de l'acide chloro-6 hydroxyimino 6 hexanoïque

Dans un ballon de 1 l, maintenu à 20 - 25 °C, contenant 400 cm^3 d'éther dans lesquels nous avons dissous 95 g d'acide monoadiponitrolique ($\frac{I}{2}$ mole), on introduit par petites fractions 600 cm^3 d'une solution 1,7 N d'acide chlorhydrique dans l'éther obtenu par barbotage de HCl gazeux dans cette dernière ; un léger vide est maintenu dans le réacteur afin d'entraîner en continu le chlorure de nitrosyle qui se forme au cours de la réaction ; ce dernier est retenu dans un piège maintenu à - 60 °C par un mélange acétone et carbo-glace. La réaction est terminée après injection des quantités stoechiométriques de HCl, car une addition supplémentaire de ce dernier ne colore plus la solution en brun (couleur du NOCl). La solution concentrée du NOCl dans l'éther ainsi entraînée est reprise et distillée sur une colonne "Oldershaw" avec une prise de gaz en tête. Nous recueillons ainsi 26 g de NOCl, c'est-à-dire 80 % de NOCl susceptible de se former. La solution, après avoir décanté l'eau restant dans le ballon de réaction, est évaporée à sec et on obtient ainsi une masse blanche plus ou moins pâteuse, pratiquement non recristallisable dans les solvants usuels. Une analyse élémentaire de cette dernière a donné les résultats suivants :

C : 37,97 % H : 6,69 % O : 36,37 % N : 6,75 % Cl : 12,31 %

alors que la théorie donne :

C : 40 % H : 5,75 % O : 26,8 % N : 7,8 % Cl : 19,6 %

D'autre part, nous hydrolysons ces cristaux dans une solution de soude concentrée ; nous trouvons après avoir ramené cette solution à un pH compris entre 4 et 5, toutes les propriétés d'une solution d'un acide hydroxamique : coloration rouge violacée avec chlorure ferrique et sel de cuivre insoluble avec l'acétate de cuivre ; on peut d'ailleurs tirer cet acide hydroxamique de son sel de cuivre (voir chapitre 3, partie expérimentale).

5. - CONCLUSION

Le pésent travail dont les résultats ont été présentés ci-dessus avait pour but de préciser le schéma réactionnel de l'oxydation du cyclohexanol par l'acide nitrique, en étudiant la décomposition de l'acide monoadiponitrolique catalysée par les acides forts et particulièrement l'acide nitrique. Au cours de cette recherche, nous nous sommes efforcés de perdre de vue le moins souvent possible l'aspect pratique de la question, c'est-à-dire que nous avons cherché des améliorations au procédé d'oxydation nitrique du cyclohexanol existant. Afin de compléter cette étude, nous avons recherché des applications industrielles éventuelles à l'acide monoadiponitrolique ou à l'un de ces dérivés.

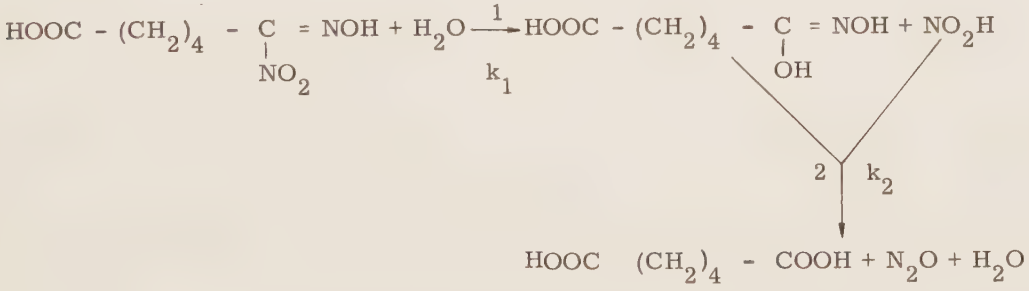
Avant d'exposer les conclusions pratiques auxquelles nous sommes arrivés, il est nécessaire de résumer les principaux résultats acquis et leur interprétation.

5.1.- RESULTATS

5.11.- Décomposition de l'acide monoadiponitrolique

. La décomposition de l'acide monoadiponitrolique donne quantitativement l'acide adipique et s'effectue suivant un processus complexe.

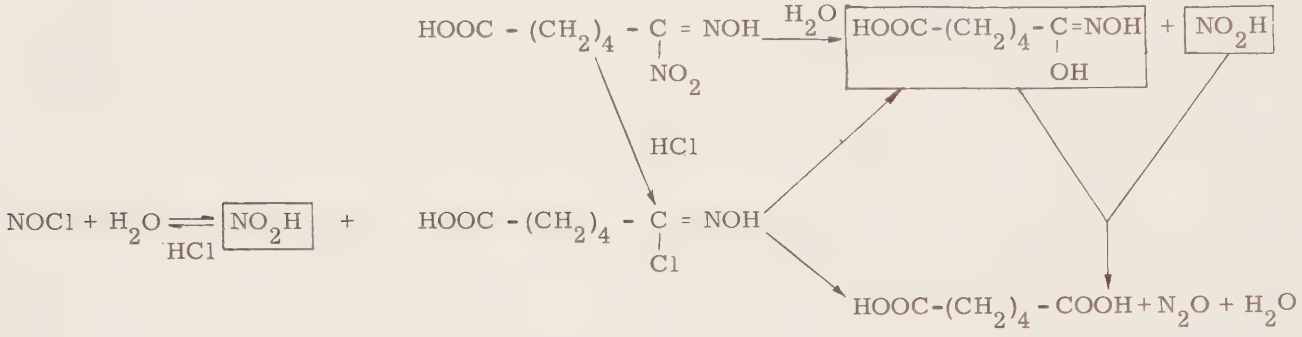
En milieu sulfurique, nous avons montré que cette décomposition passe intermédiairement par la formation de l'acide monoadipohydroxamique $HOOC-(CH_2)_4-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=NOH$ et peut être résumée selon le schéma suivant :



Au cours d'une première étape, l'acide monoadiponitrolique se décompose en acide monoadipohydroxamique et acide nitreux. En suivant la disparition de l'acide monoadiponitrolique et l'apparition de N_2O nous avons trouvé des résultats semblables et mesuré la constante k_1 ; nous avons d'ailleurs montré que cette première étape, catalysée par les acides est l'étape lente du schéma réactionnel. En effet, la deuxième réaction du processus, au cours de laquelle l'acide monoadipohydroxamique réagit avec l'acide nitreux pour donner l'acide adipique,

l'eau et le protoxyde d'azote, est si rapide que nous n'avons pu effectuer aucune mesure cinétique sur cette réaction prise individuellement.

En milieu chlorhydrique, si ce schéma reste en partie valable, il est cependant perturbé. Il y a en effet une réaction parallèle qui fournit l'acide chloro-6 hydroxyimino-6 hexanoïque, ce dernier se transformant directement en acide adipique, ou de manière plus vraisemblable, s'hydrolysant d'abord en acide hydroxamique, avant de se transformer en ce dernier composé.



De plus, en milieu chlorhydrique, l'acide nitreux peut réagir avec l'acide chlorhydrique pour donner le chlorure de nitrosyle et l'eau.

En milieu nitrique, il y a également une ou plusieurs réactions parallèles assez difficiles à définir ; on peut en effet admettre une réaction parallèle du même type que celle que nous venons de voir ci-dessus, pour l'acide chlorhydrique, ou une réaction d'oxydation de l'acide monoadiponitrolique, admise par Lubyanickii, due à la nature oxydante de l'acide nitrique. Dans ce milieu, toutes les réactions équilibrées du système acide nitreux-acide nitrique, peuvent avoir lieu ; nous avons d'ailleurs montré que ces réactions ne fournissent pratiquement que l'oxyde d'azote NO, à côté du protoxyde d'azote N_2O provenant de la réaction principale de décomposition de l'acide monoadiponitrolique.

5-12. - Transformation de l'acide monoadiponitrolique

En hydrogénant l'acide monoadiponitrolique, nous avons préparé l'acide amino-6 hydroxyimino 6 hexanoïque ou monoadipamidoxime $HOOC-(CH_2)_4-C(NH_2)=NOH$ ou l'acide amino-6 imino 6 hexanoïque ou monadipamidine $HOOC-(CH_2)_4-C(NH_2)=NH$ selon les conditions opératoires employées ; d'autre part, nous n'avons pu hydrogéner l'acide chloro-6 hydroxyimino-6 hexanoïque $HOOC-(CH_2)_4-C(Cl)=NOH$ ni l'acide monoadipohydroxamique.

5-2. - INTERPRETATION DES RESULTATS ET CONCLUSIONS PRATIQUES

D'après les résultats brièvement exposés ci-dessus, nous pouvons modifier le schéma d'oxydation nitrique du cyclohexanol admis précédemment (chapitre 1, planche 1) suivant le

schéma de la planche 4 ; les points suivants sont modifiés :

1) La décomposition de l'acide monoadiponitrolique est beaucoup plus explicite : le composé "X" que Van Asselt et Van Krevellen (3) n'avaient pu identifier est l'acide monoadipohydroxamique.

2) Nous avons rejeté la réaction admise par Godt et Quinn (2) qui conduit à l'acide glutarique en partant de l'acide monoadiponitrolique.

3) Les catalyseurs utilisés pour la préparation industrielle de l'acide adipique par oxydation nitrique du cyclohexanol, n'ont aucune action catalytique sur la décomposition de l'acide monoadiponitrolique. Il faut donc admettre qu'ils favorisent l'étape n° 3 au détriment de l'étape n° 7, évitant ainsi la production de sous-produits, tels les acides glatanique et succinique.

Nous pouvons également essayer de déterminer les vitesses relatives des différentes étapes du processus :

1) L'étape n° 4 est certainement beaucoup plus rapide que l'étape n° 5, puisque l'acide monoadiponitrolique s'accumule dans la solution d'oxydation nitrique du cyclohexanol.

2) Nous avons montré que l'étape n° 6 est beaucoup plus rapide que l'étape n° 5.

3) L'étape n° 4 est au moins aussi rapide que l'étape n° 3, car le composé (IV) ne s'accumule pas dans la solution d'oxydation nitrique du cyclohexanol.

4) L'étape n° 3 est plus rapide que l'étape n° 7 ; il y a en effet peu de sous-produits lors de l'oxydation nitrique du cyclohexanol et une voie importante, pour la fabrication de ces sous-produits, passe par l'étape n° 7.

5) L'étape n° 3 est plus rapide que l'étape n° 2 ; en effet, nous avons montré, en essayant de synthétiser la molécule (III) que les groupes ($-CH_2-$), situés de part et d'autre de la fonction cétone de la cyclohexanone, réagissaient avec des vitesses identiques vis-à-vis de l'acide nitreux. Donc l'étape n° 2 a une vitesse identique à l'étape n° 7, et comme l'étape n° 3 est plus rapide que l'étape n° 7, l'étape n° 3 doit être plus rapide que l'étape n° 2.

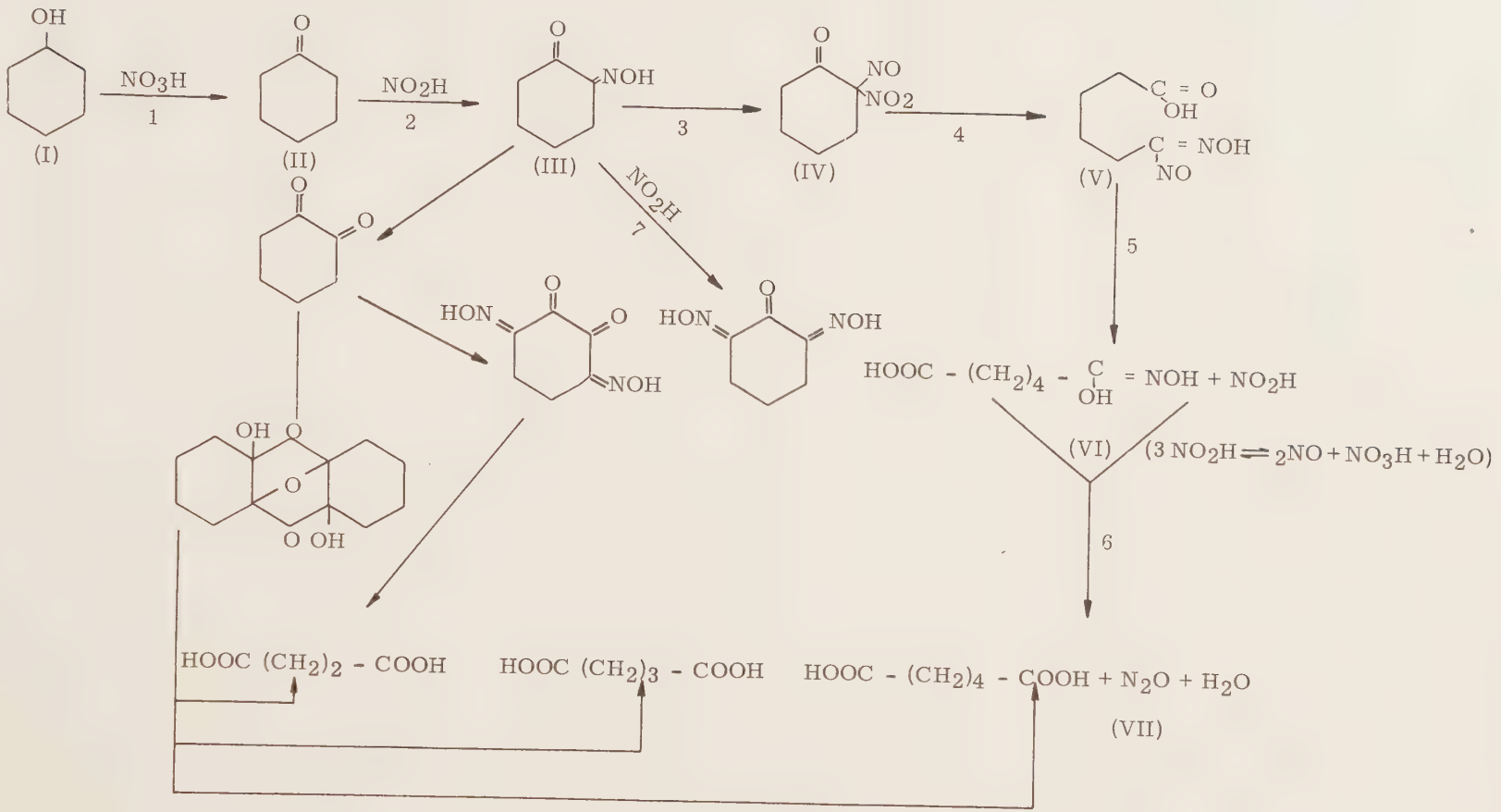
6) L'étape n° 1 est peut être également une étape lente car Lubyanickii a montré par spectrographie infrarouge que la cyclohexanone s'accumulait dans l'oxydation nitrique du cyclohexanol.

En définitive, nous pouvons dire que les étapes n° 1 et 5, sont certainement les étapes lentes du processus principal d'oxydation nitrique du cyclohexanol. D'autre part, toutes les réactions conduisant au sous-produit doivent également être lentes.

On s'aperçoit très vite, que l'on ne peut pratiquement pas améliorer le procédé industriel d'oxydation nitrique du cyclohexanol, ce procédé ayant un rendement de 93 % qui est déjà très satisfaisant. De plus, on peut difficilement modifier un facteur influençant une des étapes, sans modifier immédiatement toutes les autres étapes, cette modification n'étant pas toujours dans le bon sens. Par exemple, on pouvait chercher à accumuler l'acide monoadipohydroxamique en évitant la production ou en captant l'acide nitreux, mais cela serait défavorable aux étapes n° 1 et 2, et ferait baisser le rendement .

PLANCHE N° 4

Schéma réactionnel de l'oxydation nitrique du cyclohexanol



Néanmoins, devant ces faits, nous avons cherché à améliorer le procédé en opérant en deux étapes (35) :

1) Fabrication de l'acide monoadiponitrolique avec de bons rendements , comme nous l'avons montré au chapitre 2.

2) Décomposition de l'acide monoadiponitrolique en milieu chlorhydrique concentré, avec extraction au tétrachlorure de carbone du chlorure de nitrosyle formé, et décomposition ultérieure de la solution d'acide monoadipohydroxamique ainsi obtenue en acide adipique et hydroxylamine. Cette manière de faire présente quelques avantages.

- On supprime pratiquement la production d'oxyde d'azote NO et NO_2 et les installations pour le reconvertir en acide nitrique.

- On réduit considérablement les pertes en acide nitrique sous forme de protoxyde d'azote N_2O non reconvertissable en acide nitrique, et absolument inutilisable. Les quantités qui étaient perdues, de cette façon, sont récupérables ainsi, sous forme de produits valorisables : hydroxylamine et chlorure de nitrosyle.

Cependant, une étude économique de ce procédé en deux étapes a montré que l'acide adipique ainsi produit revenait aussi cher que celui produit par la méthode employée actuellement ; et de plus, il fabrique trois produits dont les besoins sur le marché ne sont pas forcément liés, les deux derniers n'ayant pas de marchés bien définis. Néanmoins, la situation économique évoluant, un tel procédé pourrait se révéler rentable.

Au cours des essais de transformation de l'acide monoadiponitrolique en composé utilisable par l'industrie, nous avons obtenu des molécules, telle la monoadipamidine qui pourrait être polycondensable ; malheureusement, ce produit n'existe pas actuellement sur le marché des matières premières, et, de ce fait son développement semble fortement compromis.

BIBLIOGRAPHIE

1. LINDSAY (A.). Spec. suppl. Chem. Eng. Sci., 3, 78, (1954).
2. GODT et QUINN. J. Am. Chem. Soc., 78, 1461, (1956).
3. VAN ASSELT et VAN KREVELLEN. Rec. Trav. Chem. Pays-Bas, 82, 51, (1963).
4. LUBYANICKII, MINATI, FURMAN. Zurn. fiz. Khim., 36, n° 3, 567-574, (1962).
5. RIEDEL (J.D.). Brit. Pat. 265 959, (1927).
6. PERKINS (R.P.) and DIETZLER (A.J.). U.S. Pat. 1960 211, (1934).
7. LUBYANICKII. Zurn. Prikl. Khim., 36, n° 4, (1963).
8. CHARLTON (W.),CAMPBELL (J.), EARL (J.), KIMMER (J.) et LUCIANO (A.). J.Chem. Soc., 30, (1932).
9. JOWITSCHITCH. Ber., 35, 151.
10. JOWITSCHITCH. Ber., 28, 1282 et 2675
11. JOWITSCHITCH. Ber., 28, 1215. 1217.
12. JOWITSCHITCH. Ber., 39, 786.
13. ALLISON, FIERZ David. Helv. Chem. Acta., 34, 453, (1951).
14. TREIBS et KUHN. Ber., 1691, (1957).
15. TREIBS et KUHN. Ber., 1691, (1957).
16. JOWITSCHITCH. Ber., 39, 784.
17. WERNER et BUSS. Ber., 28. 1280.
18. MEYER (V.). Annalen, 181, 2.
19. Chemical Reviews. 63, 210, (1943).
20. FRIEDRICH ASINGER.Chemie und technologie der Parafin-Kohlen wasserstoffe,308-309.
21. Chemical Reviews. 57, 1, (1957).
22. GODDU (R.F.) et LEBLANC (N.F.). Anal. Chem., 27, 1251, (1955).
23. Kortüm. Z. Physik Chem., 43 B, 418, (1939).
24. GMELIN. Anorganische Chemie, Bd II, 921.
25. Chemicals Reviews., 59, 497, (1959).
26. GMELIN. Anorganische Chemie, Bd II, 303.
27. Annalen. 353, 90.
28. Acid Base Titration nonaqueous solutions by James FRITZ (S.). 12.
29. JOWITSCHITCH. Ber., 39, 784.
30. WERNER et BUSS. Ber., 28, 1280.

31. LA ROCCA, HURTUNG (H. W.) et NATHAN LEWIN. J. Am. Pharm. Assoc., 40, 140-142, (1952).

32. BEHREND et SCHMITZ. Annalen, 277, 316.

33. WERNER et BUSS. Ber., 28, 1280.

34. HANIN (J.) et BAUMGARTNER (P.). Brevet français PV 915 024.

Deuxième thèse

Propositions données par la Faculté :

METHODES THERMIQUES

APPLIQUEES A LA CINETIQUE DES REACTIONS

Vu et approuvé :
Paris, le 17 avril 1964
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean ROCHE